

Chem.
2663ⁿ

8. Chem. 266 zn

Schafft

UEBER
ISOMERIE UND STRUCTURTHEORIE
MIT RUECKSICHT AUF DIE BILDUNG UND
BERECHNUNG DER ISOMERIEFAELLE.

INAUGURAL-DISSERTATION
BEHUF
ERLANGUNG DER DOCTOR-WUERDE
EINER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET
DER KOENIGL. VEREIN. FRIEDRICHS-UNIVERSITAET
HALLE-WITTENBERG

EINGEREICHT
UND
ZUGLEICH MIT DEN THESEN OEFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN
AM 8. AUGUST 1874 12 UHR

VON
ARNOLD SCHAFFT
AUS ASCHERSLEBEN.

OPPONENTEN:

WILH. PETZOLD, CAND. RER. NAT.
FERD. HOFFMANN, DR. PHIL.

HALLE,
GEB AUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.
1874.

LEHRER
ISOMERIE UND STRUKTURTHEORIE
MIT RÜCKSICHT AUF DIE BILDUNG UND
BERECHNUNG DER ISOMERIEFÄLLE.

INAUGURAL-DISSERTATION
VON
ERLANGUNG DER DOCTOR-WÜRDE
VON
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER KÖNIGLICHEN ERLEBENS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTEMBERG
VORGELEGT

UND
ZUGLEICH MIT DEN THESEN OFFENTLICH ZU VERTHEILIGEN
AM 8. AUGUST 1874 12 UHR



VERD. HOLTZMANN, DR. PHIL.
HILF. BETZOLD, CAND. THEOL.

HALLE
VERLAG VON SCHWABSCHE BUCHDRUCKEREI
1874

HERRN

PROFESSOR DR. C. GIEBEL,

**DIRECTOR DES ZOOLOGISCHEN MUSEUMS
DER UNIVERSITAET HALLE ETC.**

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET VOM

VERFASSER.

1) Berzelius, Jahres-Ber. 1832, p. 44.

2) Berz. J.-B. 1832, p. 74.

HERRN

PROFESSOR DR. C. GIEBEL

DIRECTOR DES ZOOLOGISCHEN MUSEUMS
DER UNIVERSITÄT HALLE ETC.

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEHÖRT VOM

VERFASSEN

Ueber Isomerie und Structurtheorie, mit Rücksicht auf die Bildung und Berechnung der Isomeriefälle

von
Arnold Schafft.

Noch in den ersten Decennien dieses Jahrhunderts wurde in der Chemie allgemein als Axiom angenommen, dass chemische Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich ihrer Bestandtheile und der relativen Mengen derselben nothwendig auch einerlei physikalische und chemische Eigenschaften haben müssten¹⁾.

Durch Mitscherlich's Entdeckung der Isomorphie erlitt nun dieser Grundsatz den ersten Stoss. Sie lockerte zunächst schon die festgewurzelten Ansichten über die gegenseitigen Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung eines krystallisirbaren Körpers und seiner krystallographischen Grundform, welche Beziehungen man sich bis dahin als so eng vorgestellt hatte, dass man die eine aus der andern mit Sicherheit glaubte bestimmen zu können.

Berzelius erkannte auch sofort, dass die Entdeckung Mitscherlich's ganz neue Anschauungen herbeiführen würde, nicht nur auf dem Gebiete der Mineralogie, sondern auch auf dem der Chemie, und sprach es in seinem ersten Jahresberichte (1822) aus, die Entdeckung der Isomorphie sei die wichtigste seit der Lehre von den chemischen Proportionen²⁾.

1) Berzelius, Jahres-Ber. 1832, p. 44.

2) Berz. J.-B. 1822, p. 74.

Dies zeigte sich auch sehr bald an ihren Folgen. Sie führte nämlich zunächst zur Widerlegung des Hauy'schen Satzes³⁾, sodann aber zu einer neuen Entdeckung, nämlich zu der der Dimorphie. Mitscherlich fand nämlich⁴⁾, „dass ein und derselbe Körper, welcher aus einerlei Stoffen in gleichen Verhältnissen zusammengesetzt ist, zwei verschiedene Formen annehmen kann, die nicht als secundäre von einer gemeinsamen primitiven Krystallfigur hergeleitet werden können.“ Er wies dies an dem sauren phosphorsauren Natron⁵⁾ nach, welches er bisweilen in derselben Form krystallisirt fand, wie saures arsensaures Natron, in anderen Fällen jedoch in einer noch ganz anderen Form, welche sich nicht aus einer beiden Salzen gemeinsamen Grundform ableiten lässt. Diese veränderte Form aber rührt nicht etwa von einer Veränderung in der Neutralität des Salzes oder in dem Wassergehalte her, sondern beide Arten von Krystallen ergeben ganz dieselbe chemische Zusammensetzung:

Aeltere Formeln:

$$\begin{array}{rcl} \text{NaO} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{NaO} \\ \text{PO}_5 \\ 4\text{HO} \end{array}} \right\} & 73,76 \\ \text{PO}_5 & & \\ 4\text{HO} & & 26,24 \\ \hline & & 100,00 \end{array}$$

Bei der Thatsache, für welche sich der kohlen saure Kalk in Form von Kalkspath und Arragonit in der Natur als Beleg vorfand, blieb er nicht stehen, sondern er versuchte sofort, eine Erklärung derselben zu geben. Er erklärte sie „durch die verschiedene relative Lage zwischen den Atomen⁶⁾, aus denen der Körper zusammengesetzt ist.“

3) Hauy hatte als das am meisten entscheidende Kennzeichen eines Minerals seine primitive Krystallform aufgestellt und ging dabei von der Annahme aus, dass gleiche Grundformen gleiche Zusammensetzung voraussetzen, d. h. dieselben Elemente, verbunden in denselben Verhältnissen; in allen den Fällen, wo diese Grundform nicht eine von den regulären ist, welche letztere er verschiedenen Verbindungen gemeinschaftlich zugestand.

4 Berz. J.-B. 1823, p. 42.

5) Dem Dihydronatriumphosphat der neueren Nomenclatur mit der Formel: $\text{H}_2\text{NaPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

6) M. meinte wohl damit die früher sogenannten zusammengesetzten Atome, welche man heute als „Molecüle“ bezeichnet.

Mitscherlich's Entdeckungen folgte eine nicht minder wichtige Entdeckung Faraday's. Bei dessen Untersuchungen der Kohlenwasserstoffe zeigte sich nämlich ein Gas, das dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung ergab, wie ölbildendes Gas, nämlich

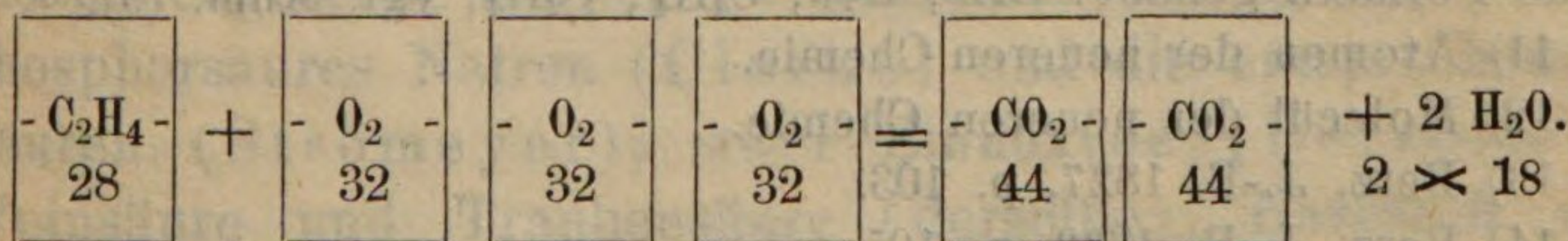
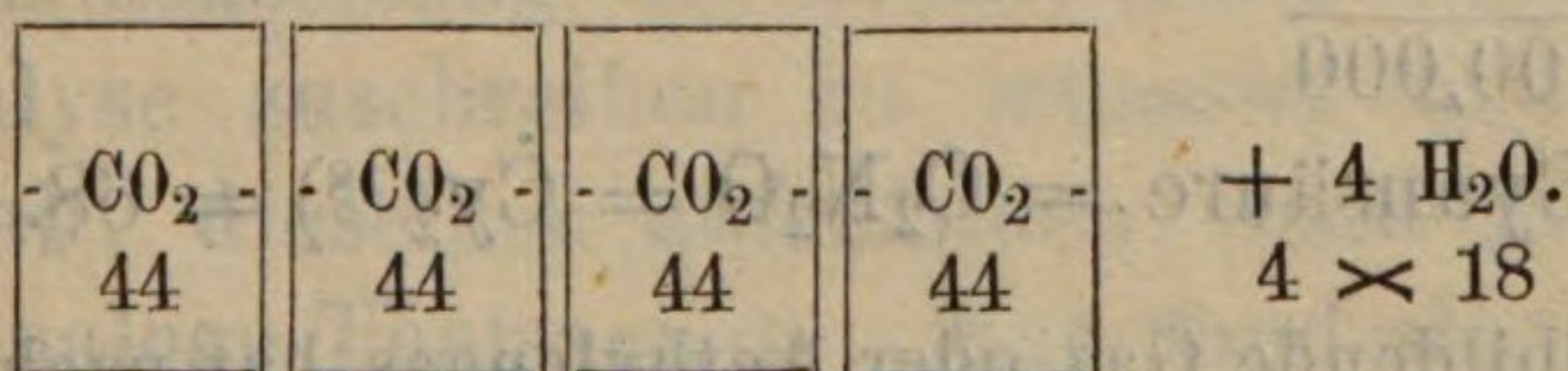
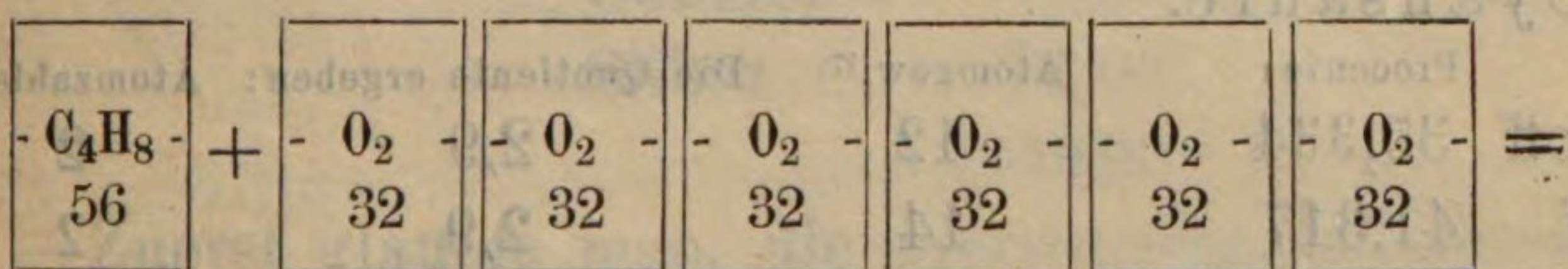
Kohlenstoff 85,71

Wasserstoff 14,20

100,00'

welches jedoch ganz davon verschiedene Eigenschaften hatte. Der neue Kohlenwasserstoff war zwischen 27 und 28 mal schwerer als Wasserstoffgas, während das ölbildende Gas nur vierzehn mal schwerer war. Von dem neuen Gase genügte ein Volumen, um mit sechs gleichen Voll. Sauerstoff bei der Verbrennung vier gleiche Voll. Kohlensäure zu geben, wozu doch zwei Volumina des ölbildenden Gases erforderlich waren. Hieraus⁷⁾ schloss Faraday und nach ihm Berzelius, dass das Atom⁸⁾ dieses neuen Körpers aus C_2H_4 ⁹⁾ bestehe, während dem ölbildenden Gase die Formel

7) Diese Volumverhältnisse lassen sich mit Zugrundelegung der neueren Formeln ($O=16$) folgendermaassen graphisch darstellen:



8) Molecül der neueren Nomenclatur.

9) Berzelius giebt dem Faraday'schen Kohlenwasserstoffgase die Formel C^2H^4 , später C^2H^2 . In diesen Formeln ist $C=12$, $H=1$, $H=2$; vgl. die Atomgewichtstabelle von Berzelius im J.-B. 1823, p. 73. Später schrieb man die Formel des betreffenden Gases C_8H_8 [$C=6$, $H=1$]; s. Gmelin, Handbuch V, 230. Heute giebt man ihm die Formel C_4H_8 [$C=12$; $H=1$] und den Namen Butylengas.

$\text{CH}_2^{10)}$ zukomme. Auf ein gleiches Volumen enthalte Faraday's Gas die doppelte Anzahl von einfachen Atomen $^{11)}$, sein zusammengesetztes Atom $^{12)}$ enthalte mehr Atome von jedem Elemente als das des anderen.

Berzelius erkannte sogleich: „Die sichere Kenntniss dieses Punktes ist für die Lehre von der Zusammensetzung der vegetabilischen und animalischen Körper von so grosser Wichtigkeit, und hat einen so grossen Einfluss auf die organische Chemie, dass man ihn nicht eher als ausgemacht annehmen darf, als bis seine Wirklichkeit der strengsten Prüfung unterworfen ist $^{13)}$.“ Er erinnert bei dieser Gelegenheit an den krystallisirenden Theil des Rosenöls, welchen De Saussure schon 1820 untersuchte und gleichfalls dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzt fand $^{14)}$.

Um dieselbe Zeit analysirten Gay-Lussac und Liebig gemeinschaftlich das Knallsilber $^{15)}$ und erhielten zu ihrer Verwunderung genau vollkommen dasselbe Resultat, welches Wöhler bei der Analyse des cyansauren Silberoxydes $^{16)}$ erhalten hatte. Die entsprechenden Resultate lassen sich etwa in folgender Weise übersichtlich zusammenstellen:

I. Wöhler's Analyse des cyansauren Silberoxyds.

Cyansäure.

	Procente:	Atomgew. $^{17)}$	Die Quotiente ergeben:	Atomzahlen:
Kohlenstoff	35,334	12	2,9	2
Stickstoff	41,317	14	2,9	2
Sauerstoff	23,349	16	1,45	1
	100,000			

$$\text{Cyansäure} = \text{C}_2\text{N}_2\text{O} = \dot{\text{C}}\text{y}_2^{18)}) = 68.$$

10) Das ölbildende Gas oder Aethylengas hat nacheinander folgende Formeln gehabt: CH_2 ; CH ; C_4H_4 ; C_2H_4 ; vgl. Anm. (9).

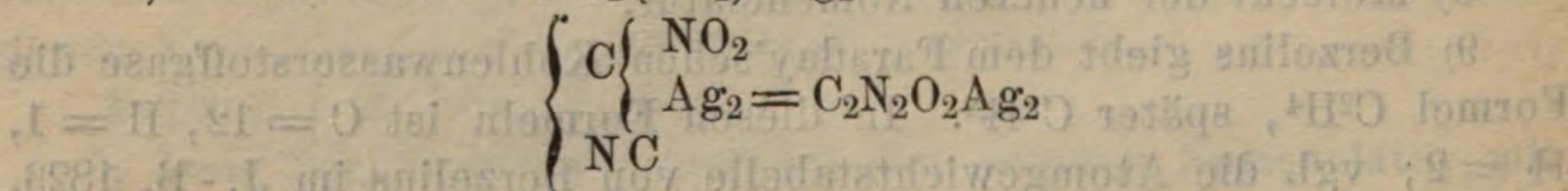
11) Atomen der neueren Chemie.

12) Molecül der neueren Chemie.

13) Berz. J.-B. 1827, p. 103.

14) Berz. J.-B. 1822, p. 105.

15) Neuere Formel: $\text{C}_2(\text{NO}_2)\text{Ag}_2\text{N}$ oder



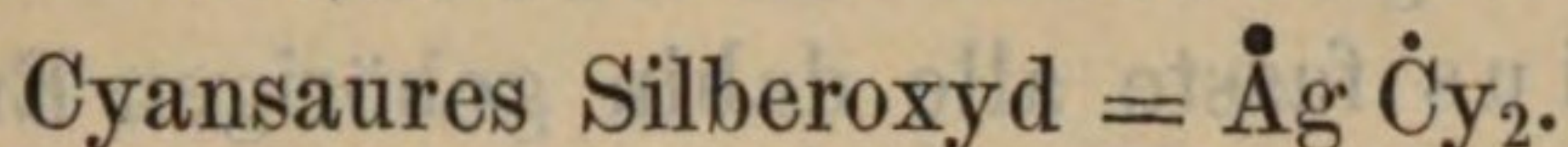
16) Neuere Formel: CONAg . Die beiden Salze sind also polymer.

17) Nach der Atomgewichtstabelle in Berz. J.-B. 1828, p. 73.

18) Nach der dualistischen Theorie.

Cyansaures Silberoxyd.

	Procente:	Atomgew.	Die Quotiente ergeben:	Atomzahlen:
Silberoxyd	77,23	232	0,33	1
Cyansäure	22,77	68	0,33	1
	100,00			



II. Gay-Lussac und Liebig's Analyse des Knallsilbers.

Knallsilber.

Cyan	17,160	26	0,66	2
Silberoxyd	77,528	232	0,33	1
Sauerstoff (ber.)	5,312	16	0,33	1
	100,000			

Knallsilber besteht demnach aus Cy_2 , Ag u. O; nach der dualistischen Theorie kommt ihm die Formel Ag Cy_2 zu, somit genau dieselbe Formel, wie dem cyansauren Silberoxyde. Die beiden Salze haben die folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	8,00
Stickstoff	9,33
Sauerstoff	10,67
Silber	72,00
	100,00

Zuerst glaubte man, die unerwartete Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der beiden Salze Ungenauigkeiten in der Analyse zuschreiben zu müssen, und mühte sich vergeblich ab, dieselben aufzufinden; bald jedoch zeigten sich neue analoge Thatsachen. Man fand als fernere gleich zusammengesetzte Körper¹⁹⁾: Geglühtes und nicht geglühtes phosphorsaures Natron (Clarke) und die entsprechenden Säuren (Stromeyer); zwei Zinnoxyde (Berzelius); Weinsäure und Traubensäure (derselbe); Harnstoff und cyansaures Ammoniak. Es stand nunmehr der Satz fest:

19) Einen Theil dieser Verbindungen betrachten wir heute nicht mehr als isomer, weil wir bei ihnen den Wasserstoff ganz oder zum Theil in die Formel, das Molecül, derselben aufnehmen, während früher der Wasserstoff mit einem Theile des Sauerstoffs zusammen als Wasser aus der Formel ausgeschieden wurde. s. u.

Chemische Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich ihrer Bestandtheile und der relativen Gewichtsmengen derselben, können sehr wohl ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben.

Berzelius fasste alle dahin gehörigen Erscheinungen unter der Bezeichnung „Isomerie“ zusammen. „Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften“ erhielten somit den Namen „isomerische“²⁰⁾. Diese umfassende Bedeutung hat das Wort „Isomerie“ sehr bald verloren. Schon Berzelius selbst beschränkte sehr bald die Benennung „isomerische Körper“ auf diejenigen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung auch gleiches Atomgewicht²¹⁾ besitzen. Er unterschied:

„1) Isomerie, wo Körper gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht²¹⁾ besitzen, oder mit anderen Worten, wo Körper aus einer gleichen relativen und absoluten Anzahl von Atomen²²⁾ zusammengesetzt sind.

1 b) Metamerie als einen besonderen Fall der Isomerie, wo dieselbe Anzahl gleicher einfacher Atome zwischen zusammengesetzten Atomen erster Ordnung ungleich vertheilt ist.

2) Polymerie, wo Körper gleiche procentische Zusammensetzung, aber ungleiches Atomgewicht²¹⁾ oder mit anderen Worten, wo sie eine gleiche relative aber ungleiche absolute Anzahl Atome²²⁾ haben.“

Nicht mit Unrecht wurde dieser Nomenclatur vorgeworfen²²⁾, dass es nun noch an einer Benennung fehle

20) In der vorliegenden Arbeit bezeichne ich auf diese Weise zusammengehörige Körper als „isomer im weitesten Sinne.“ „Isomerie im weiteren Sinne“ schliesst die Allotropien und Modificationen aus; vgl. den Text zwischen den Anm. (38) und (40). „Isomerie im engeren Sinne“ schliesst die Metamerie ein und steht der Polymerie gegenüber; vgl. den Text bei Anm. (21). „Absolut isomere Körper“ werden weiter unten definirt werden.

21) Wir würden heute „Moleculargewicht“ sagen.

22) Centralbl. 1833, p. 39 u. 40. Dasselbst findet sich auch die vorstehende Eintheilung.

welche die drei angegebenen Klassen zugleich umfasste. Es war eine solche um so nöthiger, da sich über das Atomgewicht ²¹⁾ mancher Substanzen nicht sofort entscheiden liess, mithin man nicht überall wusste, unter welche der dreia aufgeführten Benennungen die betreffenden Körper zu bringen seien.

Zur Untersuchung isomerischer Körper schlug Berzelius zuerst die Anwendung des Beisatzes *παρά* vor, wollte jedoch später an Stelle davon die Buchstaben A und B treten lassen²³⁾. Verdient auch die letztere Bezeichnungsweise deshalb den Vorzug, weil man dadurch drei oder mehr zusammengehörige isomerische Körper unterscheiden kann, so haben sich doch, wofern dieselben überhaupt nöthig sind, beiderlei Bezeichnungsweisen bis auf den heutigen Tag erhalten.

Durch diese Festsetzungen war man nun befähigt, eine systematische Zusammenstellung der bis dahin bekannten isomerischen Verbindungen zu geben.

Die erste derartige Zusammenstellung giebt Fechner in seinem Rep. der N. Entd. in der unorg. Ch. II, p. 276 (1832). Bald darauf findet sich eine Zusammenstellung isomerischer Körper im Centralbl. 1833, p. 387 ff., wo auch die älteste Literatur über Isomerie angegeben ist. Von den daselbst aufgeführten 28 Isomeriefällen gehören 8 in das Gebiet der anorganischen, die übrigen in das der organischen Chemie.

Eine abgerundete Abhandlung „über die isomerischen Körper“ gab Liebig in den Ann. Pharm. II, p. 304, in welcher er den etwaigen Einwurf zurückweist, dass die gleiche Zusammensetzung von Körpern mit so verschiedenen Eigenschaften nur scheinbar sei, dass sie nämlich in der Unvollkommenheit der Analyse selbst begründet liege, die nicht erlaube, geringe Verschiedenheiten in dem Mengenverhältnisse der Bestandtheile mit Schärfe nachzuweisen. Er vertheidigt die Zuverlässigkeit der Analyse und verweist hauptsächlich auf die Veränderungen, welche in den Eigenschaften gewisser Verbindungen (Cyansäure

23) Ebendas. p. 622.

— Cyanursäure — Cyamelid; Weinsäure — Traubensäure) hervorgebracht werden können, ohne dass ihre Zusammensetzung im Geringsten darunter leidet; auf die Rückverwandlung einer derartigen neugebildeten Verbindung in die ursprüngliche, ohne dass etwas zurückbleibt, ohne dass sich etwas abscheidet, ohne dass sie etwas aus der Luft aufnimmt.

Die Existenz isomerischer Körper war nunmehr ganz ausser Zweifel gestellt. Man hatte auch schon hier und da sich in allgemeinen Speculationen über die Ursache der Isomerie versucht, wie schon die Unterabtheilung „Metamerie“ in der von Berzelius gegebenen Eintheilung anzeigt. Es handelte sich nunmehr um die Erklärung isomerischer Erscheinungen in den einzelnen vorliegenden Fällen. So suchte man sich z. B. die Isomerie von Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid so zu erklären²⁴⁾: Die Cyanursäure ist ein zusammengesetztes Atom erster Ordnung oder ein Oxyd eines ternären Radicals; und dieses verwandelt sich in ein Atom der zweiten Ordnung, nämlich in Cyanursäure und chemisch gebundenes Wasser. Berzelius nennt diese beiden Körper metamerische Modificationen von einander, bezeichnet dagegen den weissen Körper, in den sich die wasserhaltige Cyansäure verwandelt, und die Cyanursäure als isomerische Oxyde desselben Radicals.

Derartige Erörterungen und Erklärungsversuche führten unmittelbar zur Discussion über die Zusammensetzung der chemischen Körper überhaupt, vorzüglich aber der organischen Verbindungen²⁴⁾, wegen ihrer grösseren Complication und der bei ihnen ganz besonders vorwaltenden Isomeriefälle.

Von diesem Punkte an datirt eine neue Periode nicht nur in der Geschichte der Isomerie, sondern auch in der Geschichte der organischen Chemie, ja selbst der gesamten reinen Chemie überhaupt. Denn die zur Erklärung von Isomerieen sich aufdrängenden Anschauungsweisen führten zur Bildung neuer und grossartiger Theorieen. Diese gaben dann eine Zeit lang genügende Erklärungen für ganze Reihen

24) Berz. J.-B. 1833, p. 65.

25) Ebendas. p. 66.

von Isomerieen, bis wiederum einzelne ungenügend erklärte Isomeriefälle den Anstoss zu weiterer Entwicklung der Theorieen gaben. So gingen Theorie der chemischen Constitution und Erklärung der Isomerie in ihrer Entwicklung Hand in Hand, und hierin liegt die grosse Bedeutung der Lehre von der Isomerie für die ganze Entwicklung der Chemie.

Es war wiederum Berzelius, welcher mit richtigem Scharfblicke die hohe Wichtigkeit der Reflexionen über die Ursache der durch Isomerie bedingten Verschiedenheit vieler chemischer Körper erkannte, und durch Einführung einer zweckmässigen Nomenclatur auch den Weg zur Erkenntniss ebnete. Er unterschied, angeregt durch die Isomerie, seit 1833 zwischen empirischen und rationellen Formeln²⁶⁾. Die empirischen Formeln „folgen unmittelbar aus einer richtigen Analyse, sind also unveränderlich.“ Die rationellen „bezwecken einen Begriff zu geben von den beiden electrochemisch entgegengesetzten Körpern, aus denen man das Atom ¹²⁾ gebildet ansieht, d. d. bezwecken, dessen electrochemische Theilung zu zeigen.“

Diese Definition, sowie der Zusatz, die rationelle Formel könne nicht mehr als zwei Glieder haben, zeigen nun zwar deutlich, dass Berzelius die Anerkennung der dualistischen Theorie voraussetzt, jedoch wurde auch schon damals die „rationelle Formel“ einer Verbindung in dem Sinne verstanden, wie sie Berzelius kurz darauf definirt. In dem in den Ann. d. Pharm. VI, p. 173 angeführten Briefe schreibt er: Die rationelle Formel „drückt die Vorstellung der inneren Zusammensetzung aus.“

Die Scheidung der Formeln in empirische und rationelle war von unberechenbarer Wichtigkeit für die ganze theoretische Chemie, ganz besonders für die Lehre von der Isomerie. Aus dem Begriffe „empirische Formel“ entwickelte sich sehr bald der Begriff der Molecularformel (s. u.). Die empirische Formel eines und desselben chemischen Körpers bekam ein verschiedenes Ansehen, je nach Zugrundelegung der älteren Aequivalentgewichte oder

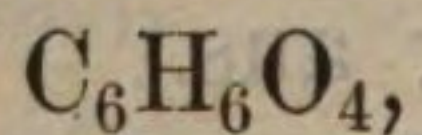
26) Berz. J. - B. 1834, p. 186.

der neueren Atomgewichte, welche mit Hülfe des Volumgesetzes und des Gesetzes von Dulong und Petit ermittelt sind. Dasselbe gilt natürlich auch für die Molecularformeln.

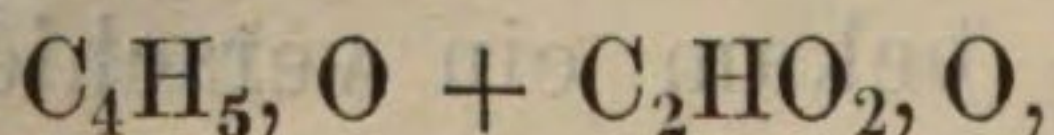
Eine noch grössere Verschiedenheit zeigt jedoch die rationelle Formel desselben chemischen Körpers bei den Anhängern der verschiedenen Theorien. Die Weise, wie man sich die innere Zusammensetzung der Molecüle resp. der zusammengesetzten Atome vorstellte, wurde den rationalen Formeln aufgeprägt. Die Deutung der Isomeriefälle hing damit auf das Engste zusammen, da man die Verschiedenheiten in den Eigenschaften bei gleicher empirischer Formel eben durch die rationelle Formel zu erklären suchte.

Nach der Radicaltheorie, der Zuschärfung der dualistischen und electrochemischen Theorie, giebt es eine Reihe von Körpern, die etwa als zusammengesetzte Elemente bezeichnet werden können. Wie diese können auch sie sich unter einander oder auch mit Elementen verbinden und erzeugen dadurch die complicirteren chemischen Verbindungen, hauptsächlich aber die organischen, in denen sie als solche enthalten sind und aus denen sie sich auch ausscheiden lassen. Lässt sich die Ausscheidung, wie in den meisten Fällen, nicht bewerkstelligen, so liegt das, behaupten die Anhänger der Theorie, an den unzureichenden Mitteln der heutigen Wissenschaft.

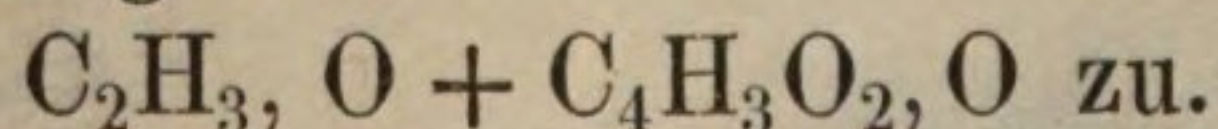
Wie man im Lichte dieser Theorie Erscheinungen von Isomerie erklärt, wollen wir an einem Beispiele erläutern. Es giebt zwei Verbindungen von derselben empirischen Formel ($O = 8, C = 6$)



welche beide farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten sind, die in Wasser, Alkohl und Aether löslich sind. Beim Erhitzen mit Kali bildet die eine Alkohl und ameisen-saures Kali, die andere Holzgeist und essigsaures Kali. Nach der Radicaltheorie kommt der ersteren Verbindung die rationelle Formel



der anderen die folgende



Die näheren Bestandtheile der ersteren Verbindung sind

Aethyloxyd und Ameisensäure. Aethyloxyd ist aus dem positiven Radicale Aethyl C_4H_5 und Sauerstoff, Ameisensäure aus dem negativen Radicale Formyl C_2HO_2 und Sauerstoff zusammengesetzt. Die zweite Verbindung ist essigsaures Methyloxyd.

Auch die Polymerie von Aldehyd und Essigäther ist mit Hülfe der Radicaltheorie leicht zu erklären. Aldehyd hat die rationelle Formel ($C = 6, O = 8$) $C_4H_3O_2, H$; der Essigäther $C_4H_5, O + C_4H_3O_2, O$.

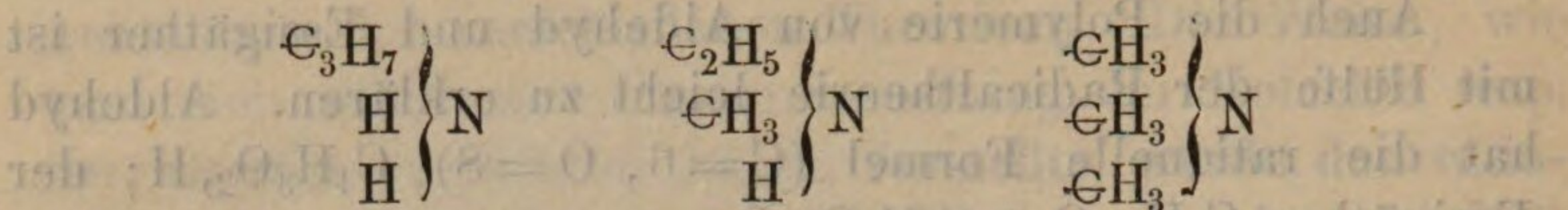
Auf diese Weise liess sich das verschiedene Verhalten einer Reihe metamerischer und polymerischer Körper durch die Radicaltheorie befriedigend erklären. In anderen Fällen jedoch konnte die Theorie keinen genügenden Aufschluss geben. So hat sie über die Constitution der organischen Aminbasen eine allgemein gültige Theorie nicht aufgestellt. Da nun aber diese Körper zahlreiche Isomeriefälle zeigen, und die Erkenntniss der Isomerie durch die der Constitution bedingt ist, so können wir hier keine genügende Erklärung von der Radicaltheorie erwarten.

Die verlangte Hülfe finden wir jedoch bei der Typentheorie. Nach dieser Theorie sind Atom und Molecül streng zu scheiden. Als Radicale sind hier nun diejenigen zusammengesetzten Atomgruppen zu betrachten, welche sich in eine Reihe von Molecülen verschiedener chemischer Körper übertragen lassen, indem sie die Fähigkeit haben, in den Molecülen Elemente von gleicher Werthigkeit zu substituieren. Ein Element ist nämlich n -werthig, wenn es an die Stelle von n Atomen Wasserstoff oder n Atomen eines anderen einwerthigen Elementes treten kann. Ebenso haben wir also Radicale von verschiedener Werthigkeit, die, weil sie nach der Definition nur Theile von Molecülen ausmachen, gar nicht, wie die Radicale der Radicaltheorie, selbständig zu existiren brauchen. Die Molecüle aller organischen Verbindungen lassen sich aus den Molecülen einer geringen Zahl von chemischen Körpern dadurch ableiten, dass man die in den letzteren enthaltenen Wasserstoffatome durch organische Radicale substituirt.

Durch die Typentheorie war man nun in den Stand gesetzt, bisher gar nicht oder ungenügend erklärte Isomerieen

ganz befriedigend zu deuten. Wir wollen die Art derartiger Erklärungen wiederum an wenigen Beispielen erörtern.

Es sind drei metamere Körper von der empirischen Formel ($\Theta = 12$, $\Theta = 16$) $\Theta_3\text{H}_9\text{N}$ bekannt²⁷⁾. Diese haben von der Typentheorie die nachfolgenden rationellen Formeln:



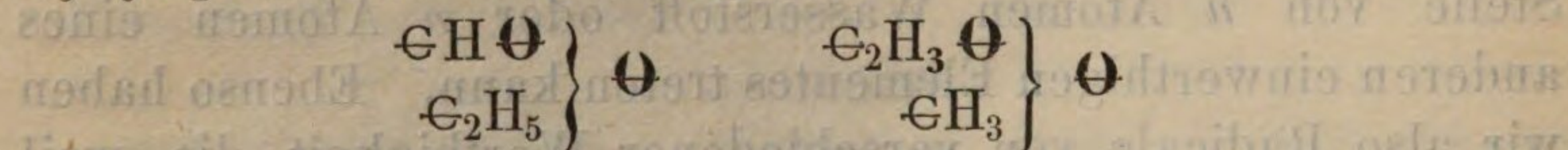
und die entsprechenden Namen

Propylamin Methyl- Trimethyl-
 aethylamin amin

erhalten. So ist z. B. das Molecül des mittleren der drei

Körper als ein Molecül Ammoniak $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \left\{ \text{N} \right. \end{array}$ anzusehen, in

welchem ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Aethyl $\Theta_2\text{H}_5$, das zweite durch das gleichfalls einwerthige Radical Methyl ΘH_3 ersetzt, das dritte Atom Wasserstoff jedoch erhalten ist. Die Bildungsweisen dieser Körper aus den Haloiden der Alkoholradicale sind die besten Belege für die Bedeutung der Formeln. Die Radicaltheorie vermochte nicht diese Isomerie zu erklären; wohl aber wurden die von der Radicaltheorie hinreichend gedeuteten Isomeriefälle auch durch die Typentheorie eben so gut erledigt. So haben z. B. die oben erwähnten metameren zusammengesetzten Aether von der empirischen Formel ($\Theta = 12$, $\Theta = 16$) $\Theta_3\text{H}_6\Theta_2$ die rationellen Formeln



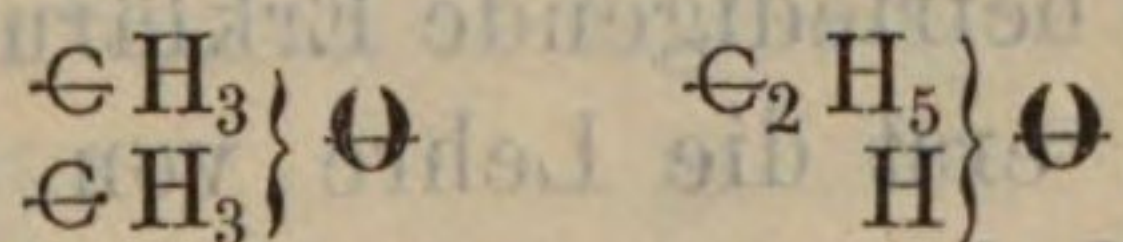
bei Zugrundelegung der Typentheorie. Sie werden beide vom Wassertypus abgeleitet, jedoch wird das Wasserstoffatom in dem einen und dem anderen Falle durch verschiedene Radicale ersetzt. — Der Begriff der Polymerie wurde durch die Typentheorie viel schärfer präcisirt durch die genaue Scheidung zwischen Molecül und Atom. Dies zeigt das folgende Beispiel.

27) Neuerdings noch mehr.

Methyläther und Aethylalkohol haben dieselbe procentische Zusammensetzung:

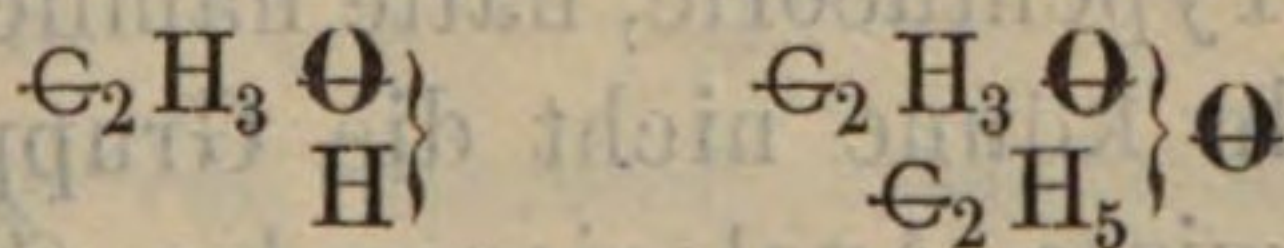
Kohlenstoff	52,17
Wasserstoff	13,04
Sauerstoff	34,79
	100,00

Die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften aber nöthigt dazu, eine verschiedene Zusammensetzung ihrer kleinsten Theilchen anzunehmen. Die Radicaltheorie gab deshalb dem Methyläther die rationelle Formel $(C=6, O=8) C_2 H_3, O$; der Alkohol bekam die Formel $C_4 H_5, O + HO$. Hiernach wären beide Körper mit einander polymer. Da sie jedoch beide im gasförmigen Zustande die gleiche Dichte (1, 6, wenn atm. L.=1) zeigen, so ist ihr zusammengesetztes Atom gleich gross anzunehmen, sie sind isomer und nicht polymer; vgl. dazu die oben erwähnten Faraday'schen Untersuchungen. Dass die beiden Körper nicht polymer sind, sondern isomer, drückt die Typentheorie durch die rationellen Formeln $(\Theta=12, \Theta=16)$ aus:



Methyläther Alkohol.

Dagegen sind Aldehyd und Essigäther wirklich polymer, was auch ihre Typenformeln $(\Theta=12, \Theta=16)$ wiedergeben:



Aldehyd Essigäther.

War somit die Typentheorie befähigt, eine grosse Anzahl von Isomerieen genügend zu erklären, so ist sie doch nicht für alle Fälle dazu ausreichend. Seit einigen Jahren ist eine erhebliche Zahl derartiger Isomeriefälle bekannt geworden. Ein Beispiel bieten zwei Körper von der Molecularformel $C_2 H_4 Cl_2$, von denen das eine, das Chloräthylen unter dem Namen „Oel der holländischen Chemiker“ längst bekannt ist. Von diesem Körper ist die neuerdings entdeckte Verbindung, das Chloräthyliden, wesentlich verschieden; sie hat nämlich ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt ($60^\circ C$; Chloräthylen siedet bei $85,5^\circ C$.), und wird von alkoholischer Kalilösung,

welche dem Chloräthylen das Chlor zum Theil entzieht, beinahe gar nicht angegriffen. Carius suchte diese Isomerie so zu erklären: es sei in beiden Fällen die „gleiche Gruppierung der Atome im Molecüle“ vorhanden, jedoch hätten die beiden Chloratome von den übrigen Atomen innerhalb des Molecüls „verschiedene räumliche Entfernung“²⁸⁾.

Die vorstehende Erklärung des in Rede stehenden Isomeriefalles war unfruchtbar; doch war sie ein Versuch, eine Reihe von Erscheinungen zu deuten, die sich immer mehr häuften. Schorlemmer untersuchte die sogenannten freien Alkoholradicale und zog aus seiner Arbeit den Schluss, dass zwischen Hydrür und freiem Alkoholradicale von derselben Zusammensetzung kein Unterschied in chemischer Beziehung Statt fände, dass dieselben aber in ihren physikalischen Eigenschaften kleine Verschiedenheiten zeigten, welche entweder dem Umstande zuzuschreiben seien, dass die betreffenden Körper noch nicht im reinen Zustande zu erhalten seien, oder dass man es hier mit Fällen von „physikalischer Isomerie“ zu thun habe.

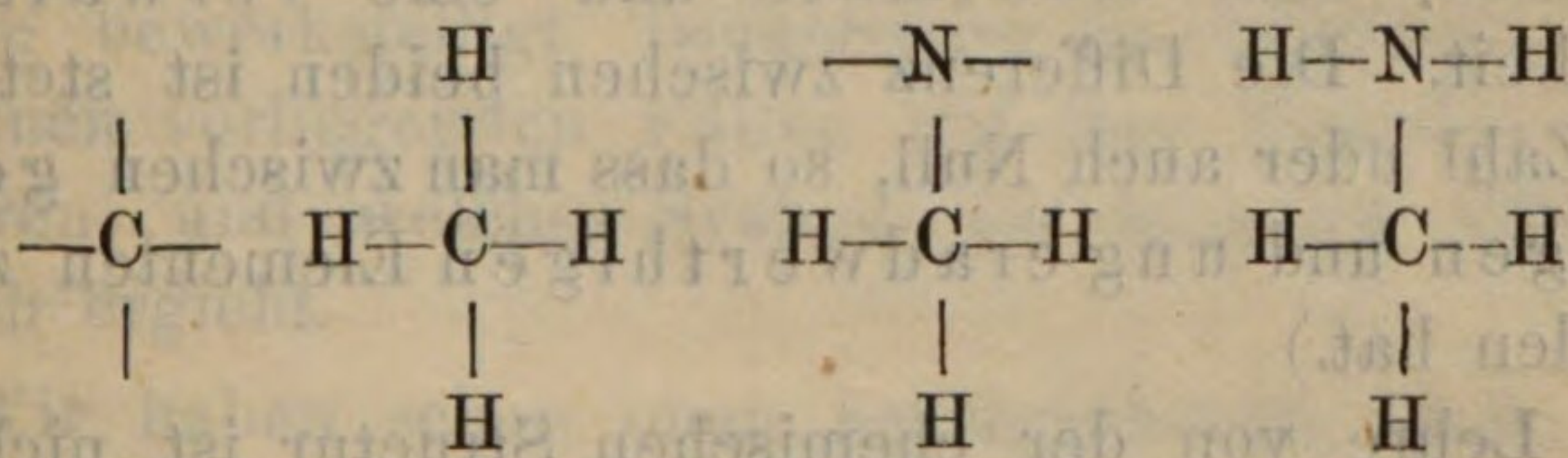
Eine durchaus befriedigende Erklärung aller derartiger Erscheinungen gab erst die Lehre von der chemischen Structur. Diese Lehre unterscheidet sich von der Typentheorie, zu welcher sie sich wie die Frucht zur Blüthe verhält, in einigen wesentlichen Punkten. Gerhard, einer der Gründer der Typentheorie, hatte nämlich behauptet, durch rationelle Formeln könne nicht die Gruppierung der Atome, sondern nur gewisse Analogieen der Stoffe, ihre gegenseitigen Beziehungen, und einige Umänderungen, zu denen die Körper befähigt sind, ausgedrückt werden. Eben diese Ansicht über die rationellen Formeln berechtigte Gerhardt und seine Anhänger zu glauben, man könne einem und demselben Körper mehrere rationelle Formeln beilegen, weil durch eine, in diesem Sinne aufgefasste Formel nicht alle Analogieen eines Stoffes, nicht alle seine Beziehungen und Umänderungen ausgedrückt werden könnten²⁹⁾.

28) cf. Ann. Chem. Pharm. cxxvi, p. 216, cxxx, p. 241, cxxxiii, p. 132.

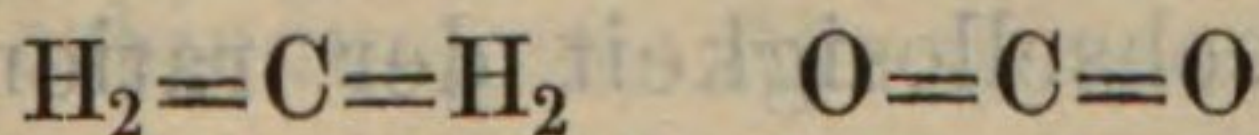
29) Butlerow, Lehrb. d. org. Ch. p. 65.

Dem gegenüber behaupten die Anhänger der Lehre von der chemischen Structur: Die Gruppierung der Atome, „die Reihenfolge der gegenseitigen chemischen Bindung der Atome“ innerhalb des Molecüls eines chemischen Körpers lässt sich sehr wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit erschliessen und durch eine Formel, „die Structurformel“, ausdrücken. Für jeden Körper giebt es nur eine definitive Structurformel ³⁰⁾, die jedoch mehrfache Abkürzungen zulässt.

Ein Atom eines p -werthigen Elements kann vermöge seiner p Affinitätseinheiten nicht nur p Atome eines einwerthigen Elements ersetzen, sondern auch sich mit p derartigen Atomen zu einem gesättigten Molecüle vereinigen. Tritt in einem solchen Molecüle an die Stelle eines Atoms des einwerthigen Elements ein Atom eines q -werthigen Elements, so wird von den q Affinitätseinheiten des letzteren nur eine durch das Atom des p -werthigen Elements befriedigt, die übrigen $q-1$ können nun entweder durch $q-1$ Atome einwerthiger Elemente oder auf analoge Weise durch mehrwerthige Elemente befriedigt werden.



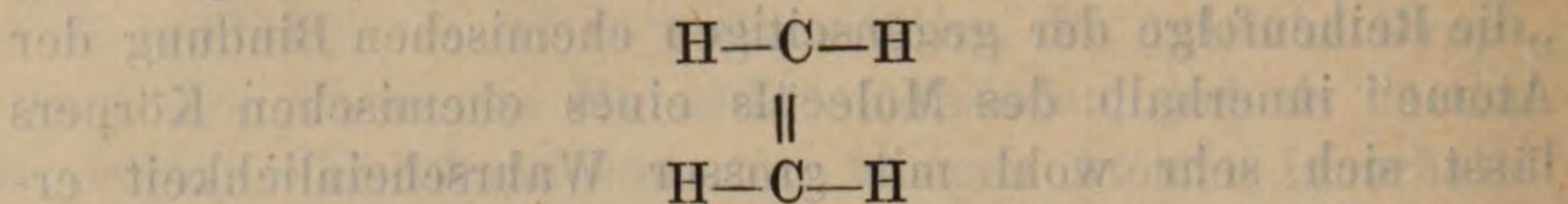
Die Einführung von Atomen mehrwerthiger Elemente in das ursprüngliche Molecül kann aber auch der Art sein, dass z. B. an die Stelle von 2 Atomen des einwerthigen Elements 1 Atom eines zweiwerthigen Elements tritt, dessen beide Affinitätseinheiten alsdann durch zwei Affinitätseinheiten des p -werthigen Elements gebunden sind.



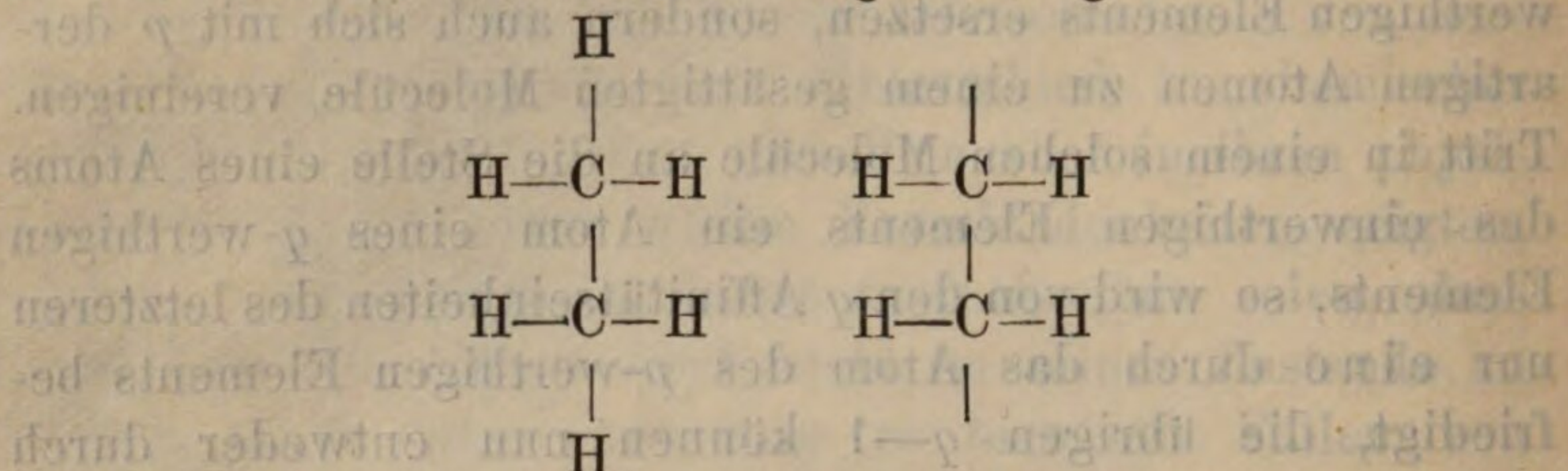
Es können sich ferner zwei Atome von mehrwerthigen Elementen so an einander lagern, dass sie sich durch mehr als eine Affinitätseinheit gegenseitig binden, die übrigen

30) Butlerow will nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft nur die Structurformeln als rationelle bezeichnet wissen.

Affinitätseinheiten aber auf die schon beschriebene Weise befriedigt werden (mehrfache Bindung).



So können wir uns denn aus einem gegebenen Molecüle unendlich viele andere theoretisch ableiten. Werden dabei sämtliche Affinitätseinheiten befriedigt, so erhalten wir gesättigte Molecüle. Es ist jedoch statthaft, dass eine paare Anzahl von Affinitätseinheiten frei bleibt. Solche Molecüle nennen wir ungesättigte.



(Hier lässt sich folgende Hypothese anfügen: Jedes Element hat eine maximale und eine vorwaltende Werthigkeit. Die Differenz zwischen beiden ist stets eine gerade Zahl oder auch Null, so dass man zwischen geradwerthigen und ungeradwerthigen Elementen zu unterscheiden hat.)

Die Lehre von der chemischen Structur ist nicht das Werk eines Einzelnen, sondern sie ist durch das Zusammenwirken einer ganzen Reihe bedeutender Chemiker zu Stande gebracht. Nachdem Kekulé den Begriff der „Atomigkeit“ der Elemente und Kolbe den der „Angriffspunkte“ der Atome in die Wissenschaft eingeführt hatte, waren die Vorbedingungen gegeben. Butlerow war es, welcher zuerst wiederum die Wechsellosigkeit der rationellen Formel mit Nachdruck hervorhob und den Begriff der „chemischen Structur“ schuf. Heintz legte den Structurformeln zuerst topographische Bedeutung bei und Morkownikoff brachte durch den neuen Begriff der „Kohlenstoffkerne“ (s. u.) erst die volle Klarheit in die Lehre von der Isomerie.

Die grosse Bedeutung der Structurtheorie tritt erst dadurch in das rechte Licht, dass man ihre Lehren zur Er-

klärung der Isomerieen anwendet, und umgekehrt erhält die Lehre von der Isomerie in ihrem ganzen Umfange erst durch die Structurtheorie die rechte Durchsichtigkeit und Ordnung. Durch die Arbeiten von Butlerow, Heintz und Morkownikoff wird diese Behauptung ausser allen Zweifel gestellt. Die bezüglichen Arbeiten sind:

A. Butlerow, Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, p. 500.

„ Chem. Centr. 1864, p. 385.

„ Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, p. 513.

„ Lehrbuch d. organ. Chem. Leipzig 1868.

W. Morkownikoff, Zeitschr. f. Chem. 1865, p. 280.

W. Heintz, ebendas. 1865, p. 282 und p. 408.

„ Ann. Chem. Pharm. cxxii, p. 280.

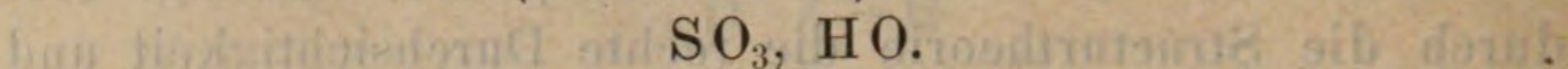
„ ebendas. cxxix, p. 27 und cxxxii, p. 21.

Nachdem wir so den historischen Entwicklungsgang der Lehre von der Isomerie verfolgt haben, wollen wir jetzt zu zeigen versuchen, wie es denn nun die Structurtheorie bewerkstelligt, isomerische Erscheinungen in den einzelnen vorliegenden Fällen auf ihre Ursachen zurückzuführen, und welches System der isomeren Körper sich danach ergibt.

Wir haben schon oben hervorgehoben, dass es vorwiegend die organischen Körper sind, unter welchen sich Isomeriefälle zeigen. Die verhältnissmässig sehr geringe Zahl von Isomerieen in der anorganischen Chemie schmilzt noch bedeutend zusammen, wenn man die dualistische Anschauungsweise verlässt. Wir wollen dies an einem Beispiele erörtern.

Bei vielen Verbindungen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, ist es fraglich, ob sie diese Elemente im Molecüle der Verbindung eingeschlossen als einen Theil desselben enthalten, oder ob der Wasserstoff ganz oder zum Theile ausserhalb des Molecüls steht, indem er mit Sauerstoff zusammen ein oder mehrere Molecüle Wasser bildet. Die dualistische Theorie war geneigt, besonders nach Entdeckung der mehrbasischen Säuren, eine solche Theilung, in zwei verschiedenartige Molecüle oder Molecül-

gruppen vorzunehmen und schrieb deshalb z. B. die Formel der Schwefelsäure ($O=8$, $S=16$):



Die der ein-, zwei- und dreibasischen Phosphorsäure:

a PO_5 , HO Metaphosphorsäure

b PO_5 , $2HO$ Pyrophosphorsäure

c PO_5 , $3HO$ gewöhl. Phosphors.

Dieser Fall führte nun zu folgenden Betrachtungen: Die Phosphorsäure PO_5 kommt in drei isomeren Zuständen vor als Metaphosphorsäure oder a—Phosphorsäure $= aPO_5$, als Pyrophosphorsäure $= bPO_5$ und als gewöhnliche Phosphorsäure $= cPO_5$. Man sagte: ³¹⁾ „Diese Verschiedenheiten lassen sich entweder aus einer Isomerie oder aus einer Polymerie erklären. Je nach der Zahl der Atome von Basis oder Wasser scheinen sich die Sauerstoff- und Phosphoratome auf ganz verschiedene Weise an einander zu lagern, und dadurch eine Säure von verschiedener Sättigungscapazität zu bilden.“ Nach Graham's Ansicht (³²⁾) dagegen gab es nur eine Phosphorsäure; wenn sich diese nur mit einem Atom (in der früheren weiteren Bedeutung) Wasser innig verbunden hat, so kann sie durch Substitution auch nur 1 Atom Basis aufnehmen; hat sie aber 2 oder 3 Atome Wasser innig gebunden, so treten auch an deren Stelle 2 oder 3 der Basis.

Noch klarer gestalten sich die Vorgänge, wenn man in den Phosphorsäuren gar kein Wasser als solches annimmt, wenn man die Formeln ihres dualistischen Kleides beraubt, die Wasserstoff- und Sauerstoffatome des hypothetischen Wassers mit den Atomen der Phosphorsäure zu einer Formel vereinigt, und diese als den Ausdruck der molecularen Formeln betrachtet. Wir erhalten dann:

Nach den älteren neueren Atomgewichten:

Metaphosphors. HPO_6 HPO_3

Pyrophosphors. H_2PO_7 $H_4P_2O_7$

Gew. Phosphors. H_3PO_8 H_3PO_4

31) Gmelin, Handbuch I, p. 575.

32) Ann. Pharm. 29, p. 19.

Phosphorsäureanhydrid PO_5 P_2O_5

Durch diese Betrachtungsweise verschwindet PO_5 in den Formeln der Säuren, und somit ist in diesem Falle gar keine Isomerie vorhanden ³³⁾. Auf ähnliche Weise ist eine grosse Zahl früher so genannter Isomeriefälle bei anorganischen Körpern auf Verschiedenheiten in den empirischen Formeln zurückgeführt ³⁴⁾.

Es seien nun zwei oder mehrere organische Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften gegeben. Man soll mit Hülfe der Structurtheorie zu ermitteln suchen, worin die Verschiedenheit des Verhaltens dieser Körper begründet ist.

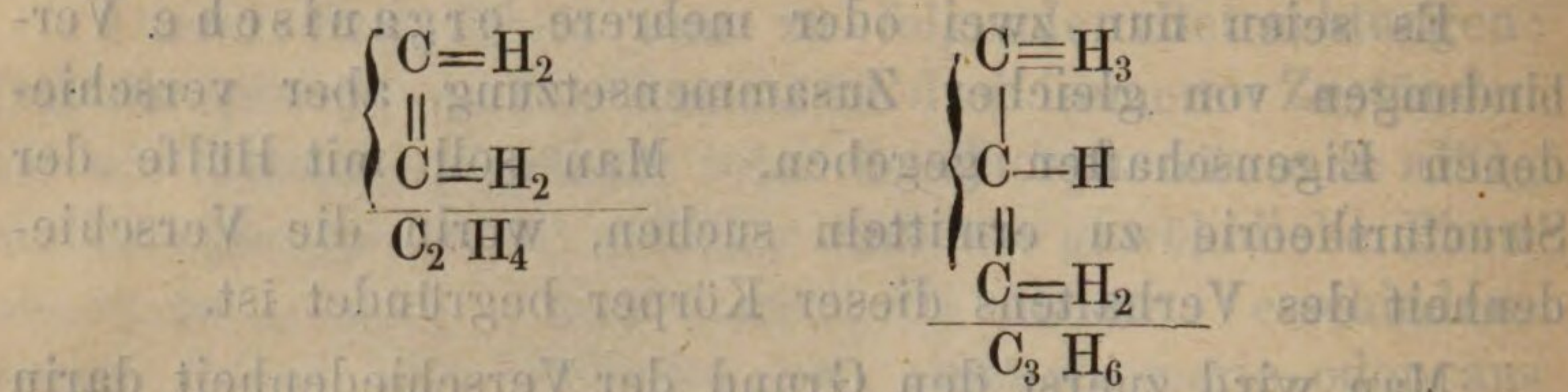
Man wird zuerst den Grund der Verschiedenheit darin zu suchen haben, dass den Körpern eine verschiedene „Moleculargrösse“ zukommt. Unter „Moleculargrösse“ versteht man hier nicht etwa Grösse der Molecüle; wenn man daran denken will, muss man wenigstens die Wärmesphäre in Abrechnung bringen. Man bezeichnet mit Moleculargrösse die Anzahl der im Molecüle enthaltenen Atome, deren Gewichtssumme, mit 1 Atom Wasserstoff verglichen, das Moleculargewicht repräsentirt. Wenn nun in unserem vorliegenden Falle von verschiedener Moleculargrösse die Rede ist, so kann die Verschiedenheit nur darin bestehen, dass in dem einen Molecüle doppelt, dreifach etc. so viel Atome enthalten sind, als im anderen, oder dass wenigstens ihre Moleculargewichte im Verhältnisse ganzer Zahlen zu einander stehen.

Die Structurtheorie sieht eine grosse Anzahl derartiger Fälle voraus. So bei den Kohlenwasserstoffen von der empirischen Formel (von nun an durchweg $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$,

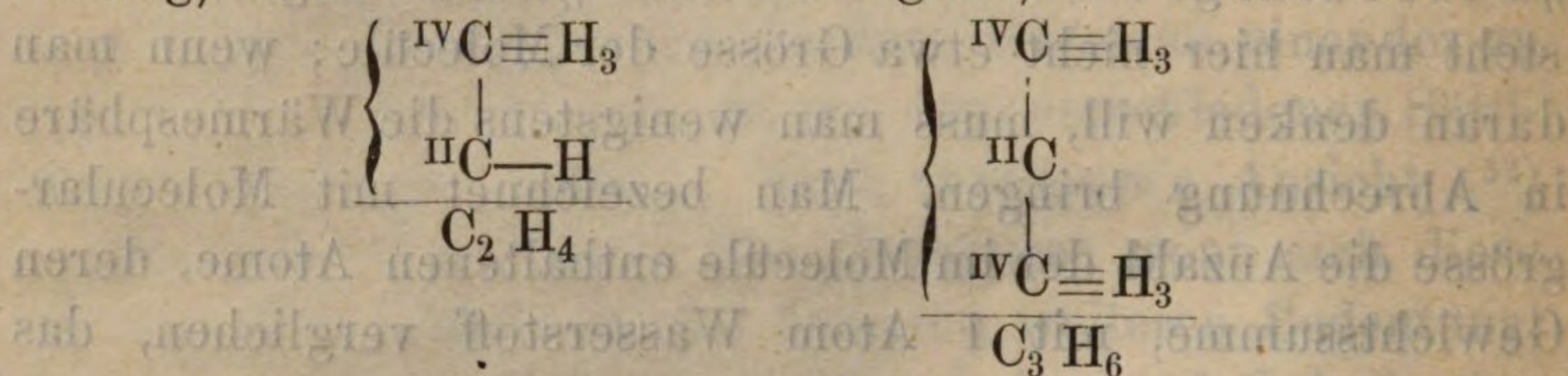
33) Es würde zu weit führen, wollten wir hier die mannigfachen Gründe erörtern, welche das Zusammenfassen der früher getrennten Formeln erfordern, wollten wir die Structurformeln aufstellen und die Vortheile der neuen Schreibweise näher beleuchten. Es handelt sich hier nur darum, die Ursache der Verschiedenheit dieser scheinbar gleichzusammengesetzten Körper anzugeben, und diese ergiebt sich aus der Verschiedenheit der empirischen Formeln.

34) Ueber die systematische Stellung der übrig gebliebenen s. u.

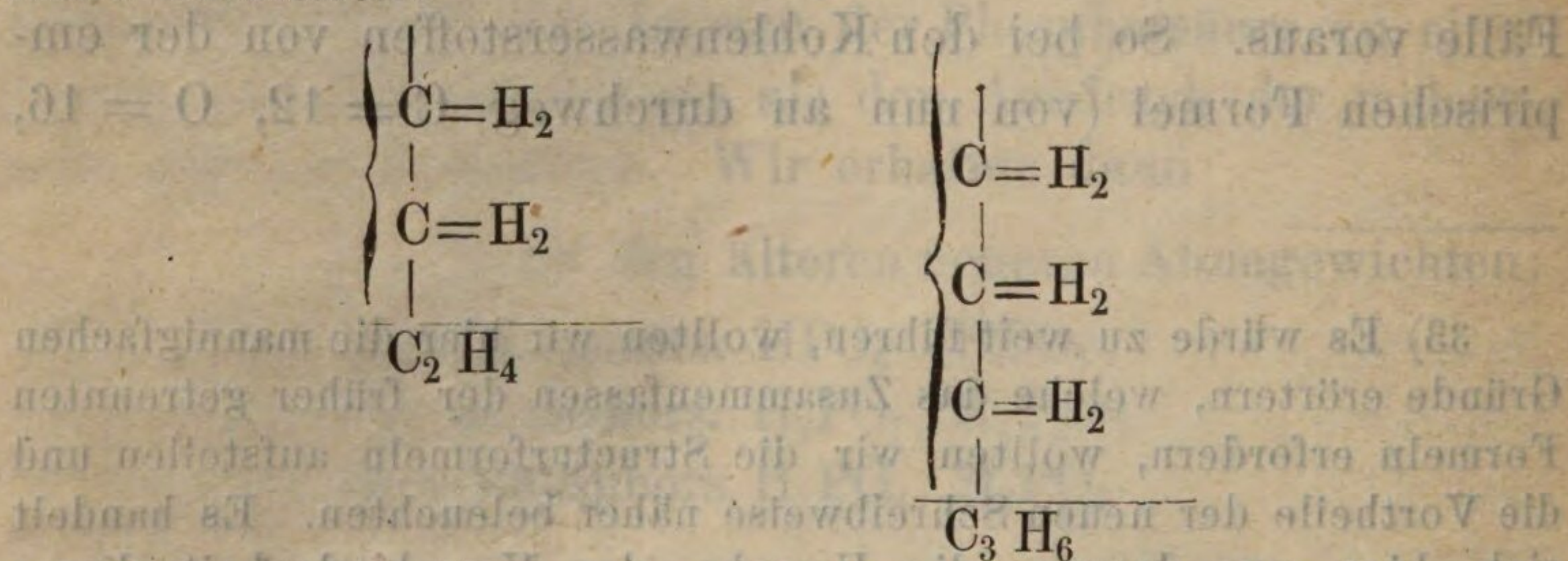
$H=1)$ $C_n H_{2n}$, wovon wir als Beispiele schon das Aethylen- und Butylengas erwähnt haben. Es können nämlich zwei, drei und mehr Kohlenstoffatome und die doppelte Anzahl von Wasserstoffatomen zu Molecülen zusammentreten. Dies kann entweder so geschehen, dass wir eine theilweise doppelte Bindung der Kohlenstoffatome annehmen, wie die folgenden Formeln zeigen sollen:



oder man sieht die Kohlenstoffatome zum Theil als vierwerthig, zum Theil als zweiwerthig an, wie Buff es thut:



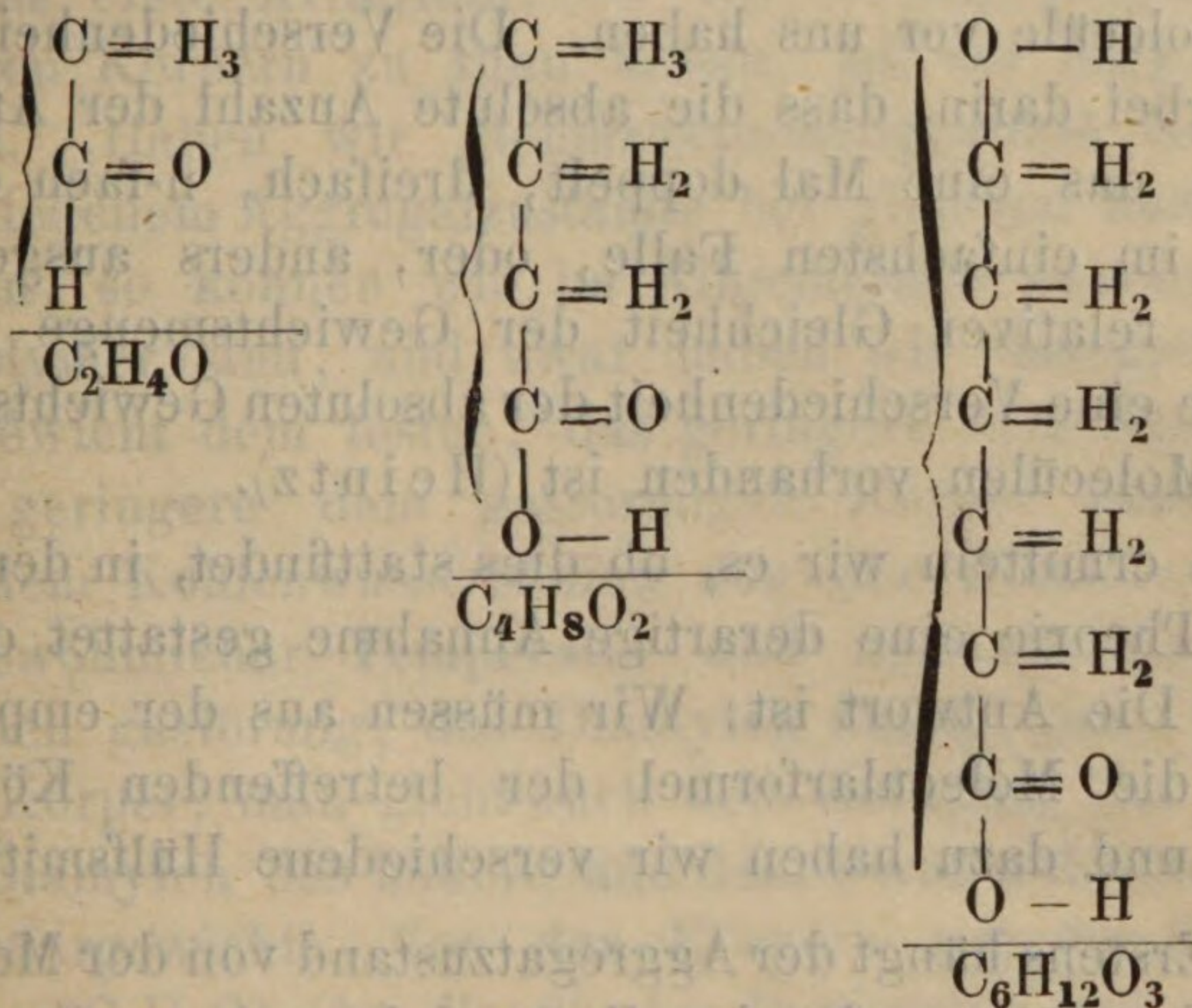
oder aber man sagt: Die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n}$ sind ungesättigte Molecüle mit zwei freien Affinitätseinheiten; eine paare Anzahl Affinitätseinheiten kann in einer grossen Zahl von Molecülen unbefriedigt bleiben, und derartige Atomcomplexe können sehr wohl selbständig als Molecüle existiren. Nach dieser Anschauungsweise lassen sich folgende Structurformeln der betreffenden Kohlenwasserstoffe aufstellen:



Ausser den Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_n H_{2n}$ giebt es noch einige andere Reihen von gleichzusammengesetzten Verbindungen, bei denen wir, auf den Anschau-

ungen der Structurtheorie fussend, den Grund ihrer Verschiedenheit vorerst in der verschiedenen Grösse ihrer Molecüle zu suchen haben.

So kommt einem Cyclus von Verbindungen dieselbe empirische Formel C_2H_4O zu. Dass die Structurtheorie die Existenz von Molecülen voraussieht, in denen die doppelte oder dreifache Anzahl jener Atome vorhanden ist, beweisen nachstehende Formeln:



In anderen Fällen dagegen ist es nach der Lehre von der chemischen Structur geradezu unstatthaft, die Ursache der Verschiedenheit gleichzusammengesetzter chemischer Körper in verschiedener Moleculargrösse zu suchen. Haben wir z. B. zwei gleich zusammengesetzte Körper von der Formel C_3H_7J , so würde eine Verdoppelung die Formel $C_6H_{14}J_2$ ergeben. Eine Kohlenstoffkette von 6 Atomen Kohlenstoff hat nun aber im günstigsten Falle, bei Annahme einfacher Bindung, nur $(2 \times 6) + 2 = 14$ freie Affinitätseinheiten. Es sind aber 16 erforderlich, um sämtliche Wasserstoff- und Jod-Atome zu binden. Setzen wir an Stelle von 2 allgemein die ganze Zahl n , so würde uns dies zu der Formel $C_{3n}H_{7n}J_n$ führen. Auch diese kann nicht der Ausdruck für ein Molecül sein, denn $3n$ Kohlenstoffatome haben analog nur $(2 \times 3n) + 2 = 6n + 2$, nicht aber $8n$ freie Affinitätseinheiten. In einem solchen Falle ist man daher gezwungen, die Verschiedenheit des Verhaltens in einer

Verschiedenheit innerhalb gleich grosser Molecüle zu suchen, wenn man nicht wenigstens einen der vorliegenden Körper als eine Verbindung aus verschiedenen Molecülen betrachten kann.

Dürfen wir dagegen, wie in den ersteren Fällen, die Verschiedenheit in einer verschiedenen Moleculargrösse suchen, so fragt es sich zunächst: Woran erkennen wir, ob wir in dem vorliegenden Falle gleichgrosse oder verschieden grosse Molecüle vor uns haben. Die Verschiedenheit beruht also hierbei darin, dass die absolute Anzahl der Atome im Molecüle das eine Mal doppelt, dreifach, n -fach so gross ist, als im einfachsten Falle, oder, anders ausgedrückt: dass bei relativer Gleichheit der Gewichtsmenge gleicher Elemente eine Verschiedenheit der absoluten Gewichtsmengen in den Molecülen vorhanden ist (Heintz).

Wie ermitteln wir es, ob dies stattfindet, in den Fällen wo die Theorie eine derartige Annahme gestattet oder gebietet? Die Antwort ist: Wir müssen aus der empirischen Formel die Molecularformel der betreffenden Körper ermitteln, und dazu haben wir verschiedene Hilfsmittel:

1) Erstens hängt der Aggregatzustand von der Moleculargrösse ab. Der gasförmige Zustand kommt nur Stoffen von geringer Complication zu.

2) haben wir den Satz, dass das specifische Gewicht eines gasförmigen Körpers, auf Wasserstoff unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen als Einheit bezogen, gleich der Hälfte des Moleculargewichtes ist. Ausnahmen davon stehen ganz vereinzelt da.

3) Flüssige Körper von gleicher Moleculargrösse haben bei der Temperatur ihrer Siedepunkte nahezu gleiches specifisches Volum.

4) Homologe Reihen haben eine ziemlich constante Differenz ihrer Siedepunkte.

5) Körper von gleicher Moleculargrösse haben nahezu gleiche Wärmecapacität.

6) Wir untersuchen die Zusammensetzung der Substitutionsderivate.

Alle diejenigen gleichzusammengesetzten Körper, von denen wir auf diese Weise nachweisen, dass

die absolute Gewichtsmenge in den beiderseitigen Molecülen verschieden ist, nennen wir *polymer*;

ist sie dagegen gleich, so nennen wir dieselben *isomer* (i. eng. S.).

Das erste Kriterium, ob wir es mit polymeren oder isomeren Körpern zu thun haben, ist der Aggregatzustand. Haben wir gleichzusammengesetzte Körper von verschiedenem Aggregatzustande bei gleichen äusseren Umständen, so können wir im Allgemeinen annehmen, dass sie polymer sind, und zwar haben wir das grösste Moleculargewicht dem festen, das geringere dem flüssigen, das noch geringere dem gasförmigen Körper zuzuschreiben. Von dem Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_n H_{2n}$ ist bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Drucke das Aethylen gasförmig, das Diamylen flüssig, das Ceroten ein fester Körper; man giebt auch dem Aethylen das geringere, dem Diamylen das höhere und dem Ceroten das noch höhere Moleculargewicht. Von den Körpern mit der Zusammensetzung $(C_2H_4O)_n$ ist die flüssige Buttersäure mit der festen Leucinsäure polymer.

Haben die zu untersuchenden Körper denselben Aggregatzustand, so hat man wiederum verschiedene physikalische Hilfsmittel, je nach dem Aggregatzustande, um ihr Moleculargewicht zu ermitteln.

Der günstigste Fall ist der, dass wir es mit Gasen oder flüchtigen Flüssigkeiten zu thun haben. Im letzteren Falle verwandeln wir die Flüssigkeiten in Dämpfe und ermitteln nun das specifische Gewicht der Gase resp. Dämpfe, indem wir entweder atmosphärische Luft oder Wasserstoff unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen als Einheit setzen. Die Bestimmung der Dampfdichte muss bei einer Temperatur vorgenommen werden, welche weit über dem Siedepunkte liegt, weil sonst das specifische Gewicht nicht constant gefunden wird. Haben wir Wasserstoff als Einheit genommen, so brauchen wir das gefundene Volumgewicht

nur zu verdoppeln, um das Moleculargewicht zu erhalten. Haben wir dagegen atmosphärische Luft als Einheit genommen, und das specifische Gewicht = s gefunden, so ist das Volumgewicht ($H = 1$) = $14,44s$, da das Volumgewicht der atmosphärischen Luft ($H = 1$) = $14,44$ ist; das Moleculargewicht der Verbindung ist demnach = $28,88s$. Aus dem Moleculargewichte ergeben sich sofort die Molecularformeln. Wir verweisen hier wiederum als Beispiele auf die beiden mehrfach erwähnten Kohlenwasserstoffe, denen wir noch das Amylen und Triamylen zugesellen, welche gleichfalls die Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ zeigen.

Körper von der Zusam- mensetzung $C_n H_{2n}$:	Gefundenes spec. Gew. atm. L. = 1 :	Molecular- gewicht :	formel :
Aethylen	0,9706	28	C_2H_4
Butylen	1,926	56	C_4H_8
Amylen	2,386	70	C_5H_{10}
Triamylen	7,6	210	$C_{15}H_{30}$

Ein anderes Beispiel bieten die nachfolgenden

Körper von der Zusam- mensetzung $C_n H_{2n} O_n$:			
Aldehyd	1,532	44	C_2H_4O
Aethylenoxyd	1,422	44	C_2H_4O
Buttersäure	3,30	88	$C_4H_8O_2$
Essigäther	3,06	88	$C_4H_8O_2$

Es sind also Aethylen, Butylen, Amylen und Triamylen sämmtlich polymer. Aldehyd und Aethylenoxyd sind einerseits, Buttersäure und Essigsäure andererseits isomer, beide Gruppen mit einander polymer. Diese Methode, das Moleculargewicht zu ermitteln, beruht auf der Avogadro'schen Hypothese, dass alle Molecüle in Gasform unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen gleichen Raum einnehmen, und zwar den von 2 Atomen Wasserstoff. Die wenigen Anomalieen können wir hier ganz ausser Betracht lassen.

Sind die zu untersuchenden Körper Flüssigkeiten, so kann man, wenn sie flüchtig sind, ihre Dämpfe in ähnlicher Weise untersuchen. Man hat jedoch für Flüssigkeiten noch andere, wenn auch minder gewichtige Kriterien bei Bestimmung des Moleculargewichts.

Erstlich haben Flüssigkeiten von gleicher Molecularformel bei der Temperatur des Siedepunktes nahezu gleiches specifisches Volum. Man ermittelt dasselbe aus dem specifischen Gewichte der Flüssigkeiten mit Zuhülfenahme des Ausdehnungscoefficienten. Ergiebt sich das so gefundene specifische Gewicht $= s$, und ist das Moleculargewicht $= m$, so ist das specifische Volum $= \frac{m}{s}$. Wenn nämlich 1 CC der Flüssigkeit s grm. wiegt, so ist damit ausgesprochen: s grm der Flüssigkeit nehmen den Raum von 1 CC ein, 1 grm den von $\frac{1}{s}$ CC, m grm den von $\frac{m}{s}$ CC.

Die nachfolgenden Körper von der Zusammensetzung $(C_2H_4O)_n$ geben die beistehenden Resultate:

Namen	Siedepunkt C.	Specif. Volum beim Siedepunkte.
Aldehyd	21,8°	56,0 bis 56,9
Buttersäure	156°	106,4 — 107,8
Essigsäure —	74°	107,4 — 107,8
Aethyläther		

Buttersäure und Essigsäure - Aethyläther sind isomer, beide aber mit dem Aldehyde polymer.

Bei Flüssigkeiten ist ferner das folgende Verfahren zur Ermittlung der Moleculargrösse anzuwenden. Man vergleicht den Siedepunkt derselben mit den Siedepunkten der event. homologen Verbindungen. Es haben nämlich homologe Reihen eine fast constante Differenz ihrer Siedepunkte.

Gesetzt den Fall, wir wollten die Moleculargrösse der Buttersäure ermitteln, von welcher die empirische Zusammensetzung $= (C_2H_4O)_n$ gegeben ist. Die Buttersäure siedet bei 156° C. Wäre Buttersäure C_2H_4O , so wäre das nächst höhere homologe Glied der Reihe $C_2H_4O + CH_2 = C_3H_6O$. Als solche Körper sind bekannt das Propylenoxyd, der Propylaldehyd und das Aceton, Flüssigkeiten, welche bei 35°, 54° und 56° C. sieden. Es würde die Zunahme der Formel um CH_2 einer bedeutenden Siedepunktverringerung entsprechen, was entschieden unstatthaft ist.

Ist dagegen die Molecularformel der Buttersäure $C_4H_8O_2$, so zeigt sich folgende homologe Reihe:

Ameisensäure CH_2O_2 siedet bei 99° C.

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	siedet bei $118^\circ C$.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	„ „ $137^\circ C$.
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	„ „ $156^\circ C$.
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	„ „ $175^\circ C$.

Um je CH_2 steigt ihre Molecularformel, und gleichmässig ihr Siedepunkt um etwa $19^\circ C$. Auch in anderen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. im specifischen Gewichte, zeigen sich bei homologen Reihen ähnliche Regelmässigkeiten, welche oft zur Ermittlung der Moleculargrösse führen können.

Ein ferneres Kriterium ist das folgende: Körper von gleicher Moleculargrösse haben auch nahezu gleiche Wärmecapacität.

Alle die vorstehenden Methoden zur Ermittlung der Moleculargrösse, also zur Scheidung polymerer und isomerer Körper beruhen auf physikalischen Charakteren.

Auf die chemischen Eigenschaften der Verbindungen stützt sich die folgende Methode: Man ermittelt die Zusammensetzung solcher Substitutionsderivate, welche nur eine Molecularformel gestatten, und vergleicht mit diesen die ursprüngliche Verbindung. Kann das Derivat von vorn herein sowohl die eine als die andere Molecularformel haben, so führen oft einige einfache Betrachtungen dazu, welche Formel die richtige ist.

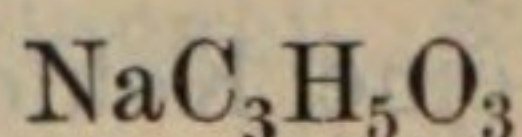
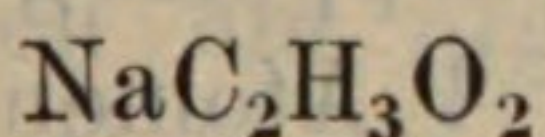
Aethylengas, dem die Formel $C_x H_{2x}$ zukommt, vereinigt sich mit Chlor direct zu Aethylenchlorid. Die Analyse dieser Verbindung, des Oels der holländischen Chemiker, führt zu der Formel $C_x H_{2x} Cl_x$. Nach der Structurtheorie statthaft ist nur $C_2H_4Cl_2$, denn CH_2Cl würde eine einzige freie Affinitätseinheit haben, und die Existenz derartiger Molecüle wird von der Theorie geleugnet. Mehr Atome Kohlenstoff als 2 führen zu ähnlichen Betrachtungen, als wir oben bei dem Propyljodür C_3H_7J angestellt haben. Hat also das Derivat die Molecularformel $C_2H_4Cl_2$, so hat das Aethylen die folgende: C_2H_4 ; bei der Bildung von Chloraethylen hat also einfach Addition von 2 Chloratomen stattgefunden.

Butylen, welchem gleichfalls die Formel $C_x H_{2x}$ zukommt, liefert in analoger Weise mit Brom eine Verbindung $C_4H_8Br_2$; die Molecularformel des Butylens ist demnach C_4H_8 . Auch

hierdurch wird die Polymerie des Aethylens und Butylens bewiesen.

In der Buttersäure lässt sich ein Theil des Wasserstoffs durch Natrium vertreten; dieser Körper ist entweder $= \text{NaC}_4\text{H}_7\text{O}_2$ oder $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Nach der Structurtheorie kann auch die letzte Formel der Ausdruck für ein Molecül sein. (Denn bei Annahme einfacher Bindung liefert die Kohlenstoffkette von 8 C-Atomen $(8 \times 2) + 2 = 18$ freie Affinitätseinheiten. Sättigen wir von diesen beispielsweise 13 mit je einem H-Atom, 1 mit OH, 2 mit je ONa und die letzten beiden mit einem O-Atom, so ist dadurch die Gestattung eines derartigen Molecüls durch die Theorie nachgewiesen.) Im letzteren Falle wäre jedoch auch ein Natriumsalz der Buttersäure von der Formel $\text{HNaC}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ angezeigt; es ist jedoch nur ein hierhergehöriges Natriumsalz bekannt, welchem wir somit die Formel $\text{NaC}_4\text{H}_7\text{O}_2$ zuzuschreiben haben, der Buttersäure also die Molecularformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

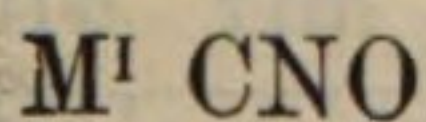
Essigsäure und Milchsäure haben beide die Formel $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_x$. In beiden Säuren lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwerthigen Metalles substituiren, es ist nur eine Reihe von Natriumsalzen bekannt: sie sind also beide einbasische Säuren. Ihre Natriumsalze haben aber ganz verschiedene Formeln:



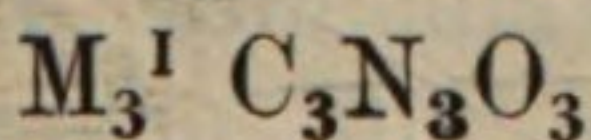
Essigsaures Natrium; Milchsäures Natrium.

Es ergeben sich hieraus die Molecularformeln der Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und der Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Beide Säuren sind also mit einander polymer.

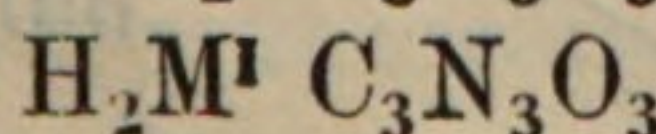
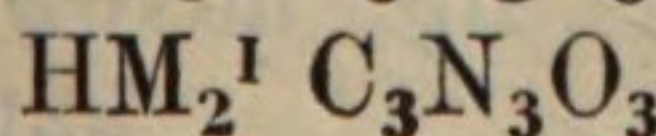
Die Cyansäure und Cyanursäure haben beide die empirische Formel: $\text{H}_n\text{C}_n\text{N}_n\text{O}_n$. Die Cyansäure bildet nur eine einzige Reihe, die Cyanursäure dagegen drei Reihen von Salzen mit einwerthigen Metallen. Die Molecularformeln der betreffenden Salze sind folgende:



Cyansaure Salze,



Neutrale cyanursaure Salze,



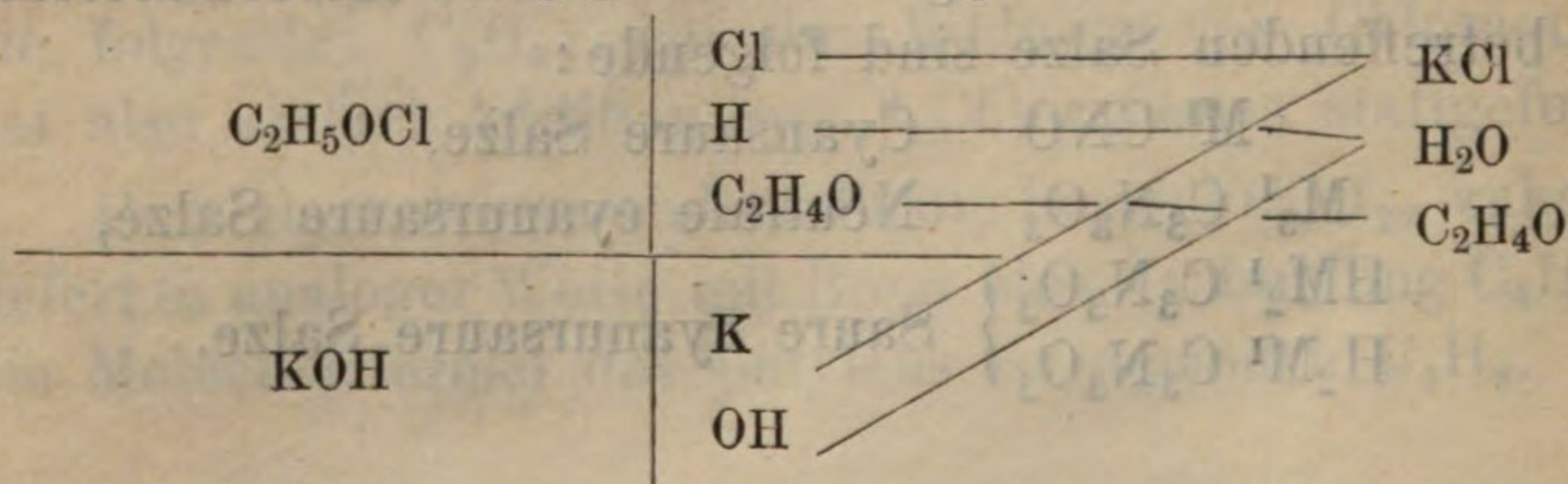
} Saure cyanursaure Salze.

Die Cyanursäure selbst muss also 3 Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoff in ihrem Molecüle, also die Formel $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ haben. Die Formel $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_4$ würde voraussetzen, dass man aus der Cyanursäure auch Salze von der Formel $\text{HM}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ darstellen könnte. Dieses ist aber nicht der Fall. Die Cyansäure hat nur 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff; ihre Formel ist HCNO . Die Cyansäure und Cyanursäure sind demnach polymer.

Der Aldehyd ist mit der Buttersäure gleichzusammengesetzt: $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_n$. Er entsteht aus dem Alkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ durch Oxydation, in welchen er durch Wasserstoff in statu nascendi wieder zurückverwandelt werden kann. Der Aldehyd wird durch Sauerstoffaufnahme zu Essigsäure oxydirt, deren Molecularformel wir als $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ gefunden haben. Alle diese Umsetzungen ertheilen ihm die Molecularformel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Die Leucinsäure hat gleichfalls die empirische Formel $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_n$. Sie entsteht aus dem Leucin $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ durch Einwirkung von salpetriger Säure, und liefert mit einwerthigen Metallen nur eine Reihe von Salzen von der Formel $\text{M}^1\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$. Ihre Molecularformel ist demnach $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Das Aethylenoxyd hat ebenfalls die Zusammensetzung $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_n$. Man erhält es aus dem Aethylenoxychlorür $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$, welches keine Verdoppelung der Formel zulässt, da eine Kohlenstoffkette von 4 Atomen Kohlenstoff bei Annahme einfacher Bindung nur $(2 \times 4) + 2 = 10$ freie Affinitätseinheiten ergiebt, diese Anzahl aber zur Bindung der Atome $10\text{H}, 2\text{O}, 2\text{Cl}$ nicht ausreichen würde. Wirkt auf das Aethylenoxychlorür Kalilauge ein, so tritt das Chlor an das Kalium, der Hydroxylrest in dem Molecüle des Aetzkalis tritt mit 1 Atom Wasserstoff des Aethylenoxychlorürs zusammen zu Wasser, und es entsteht Aethylenoxyd. Die Umsetzung geht nach folgendem Schema vor sich:

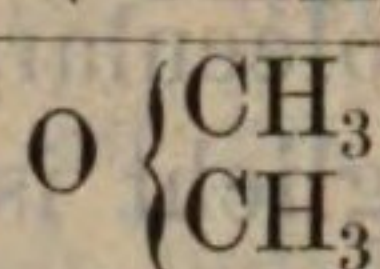
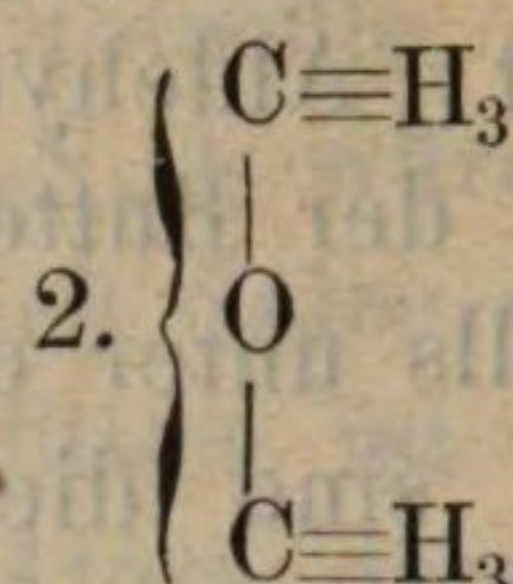
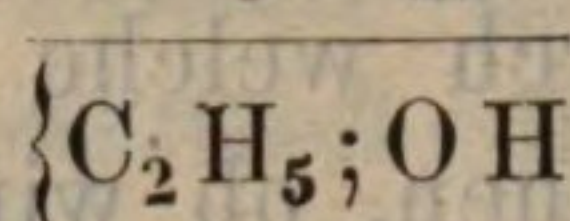
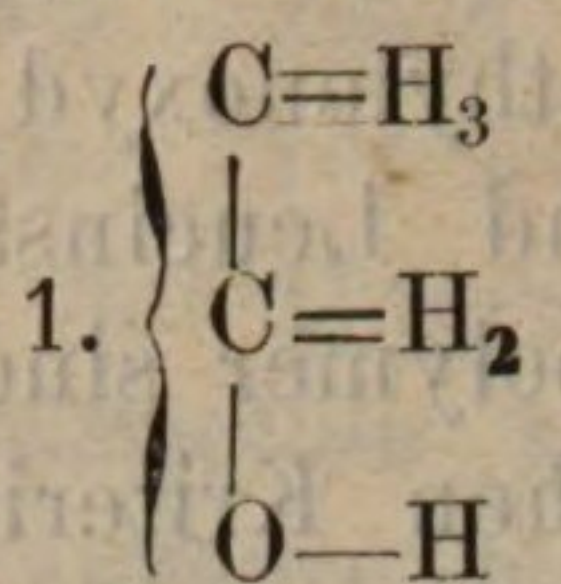
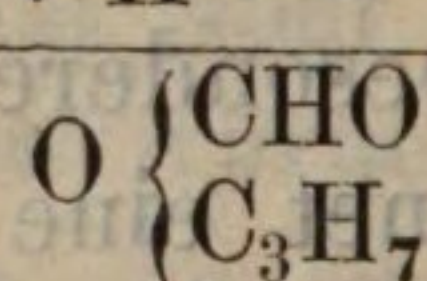
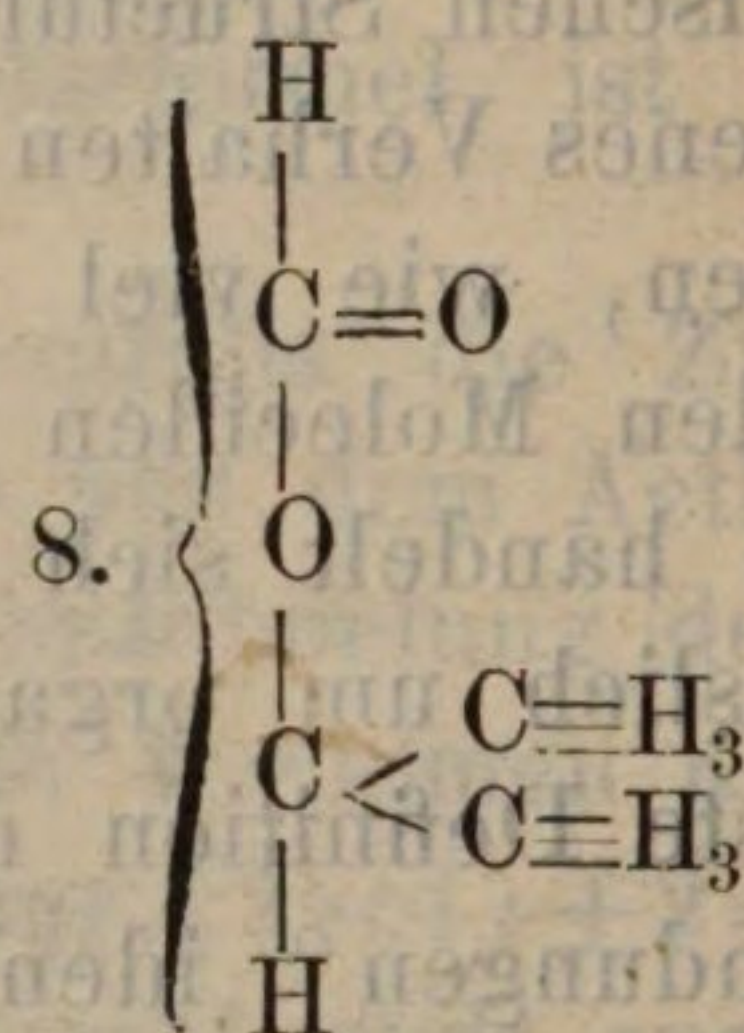
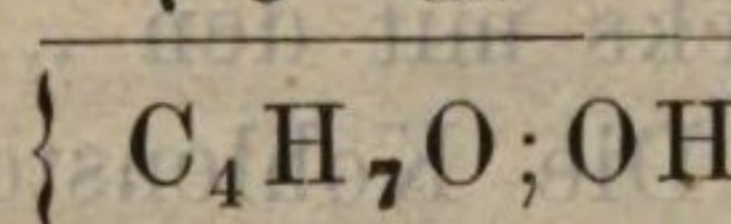
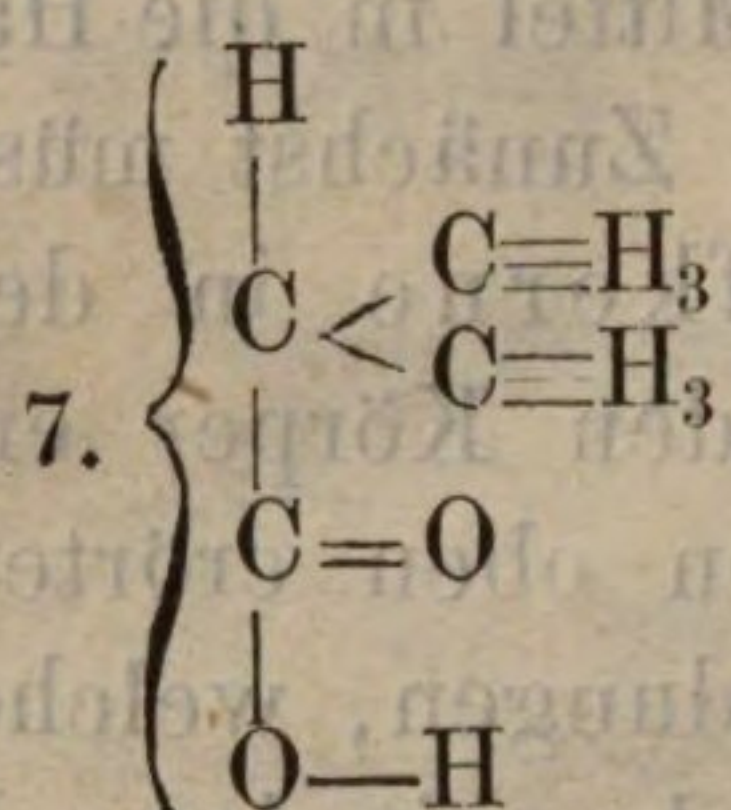
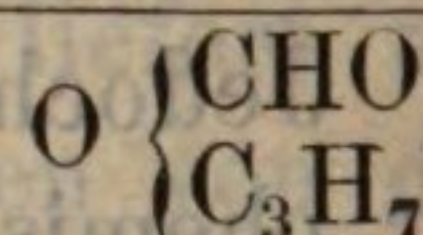
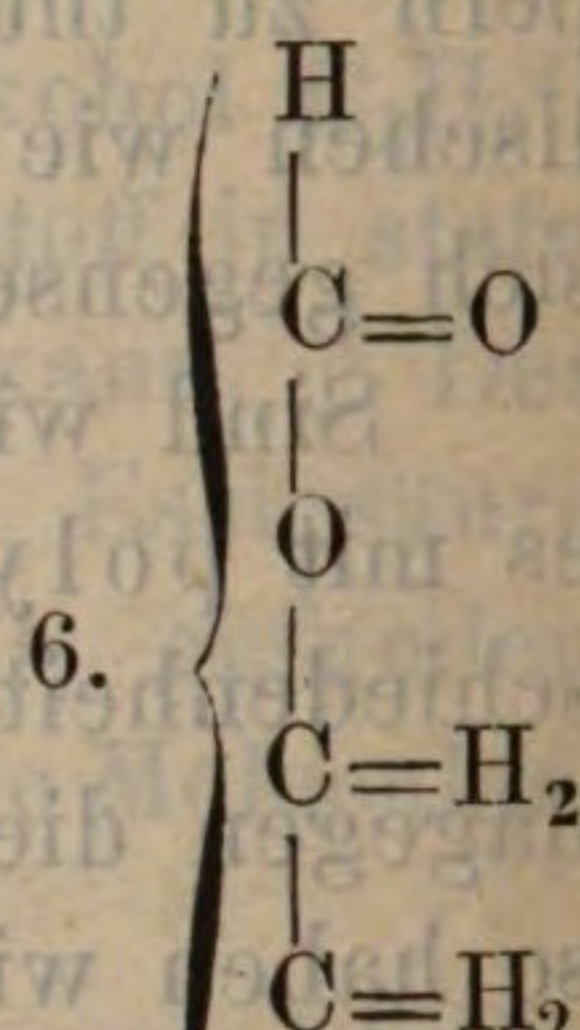
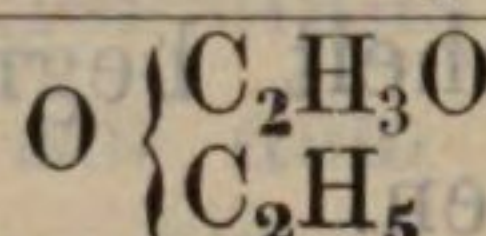
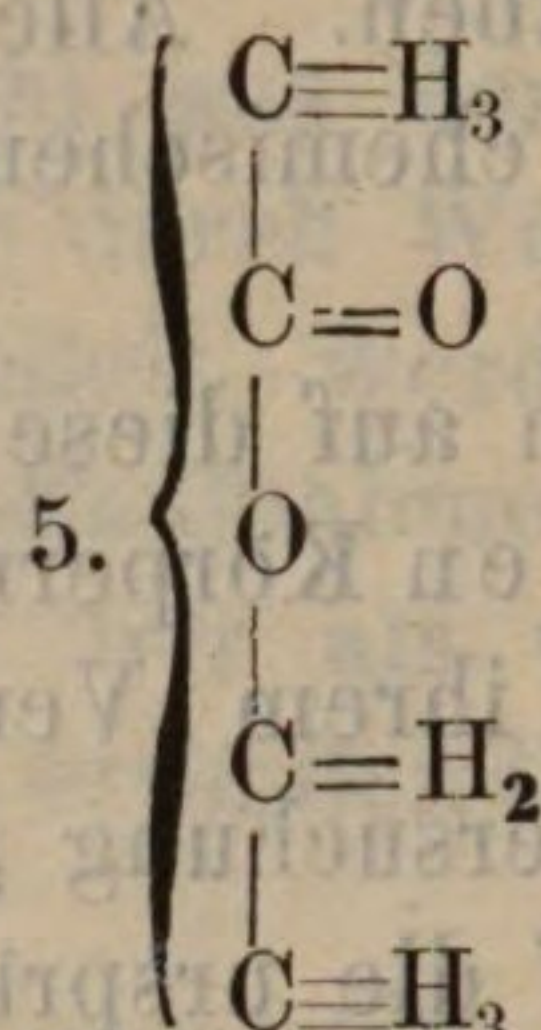
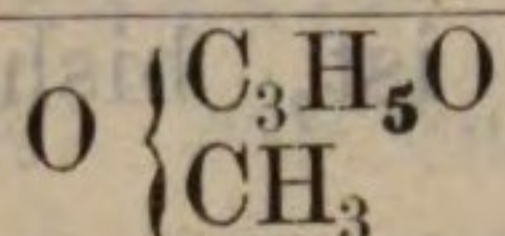
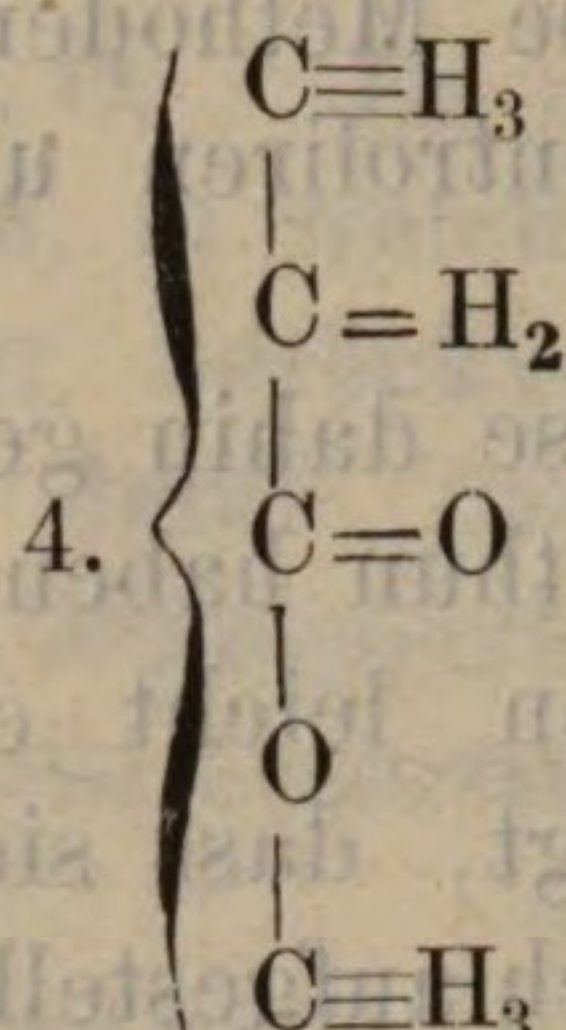
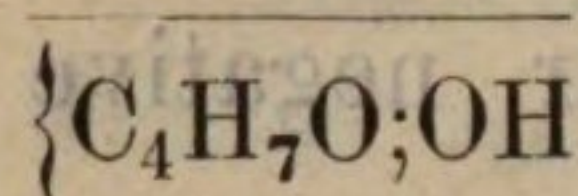
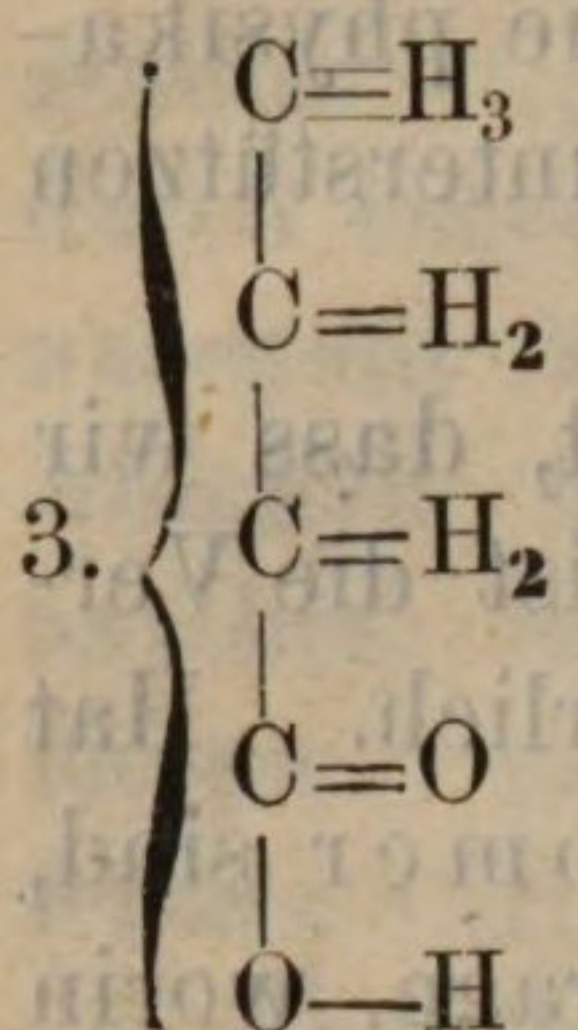


Wir finden auch hier, was unsere früheren Betrachtungen bestätigt: Aldehyd und Aethylenoxyd sind isomer, beide sind mit der Buttersäure und Leucinsäure polymer, welche gleichfalls unter einander polymer sind.

Dieser Art sind die chemischen Kriterien zur Feststellung der Moleculargrösse, durch welche es uns also gleichfalls ermöglicht ist, zu erkennen, ob wir es in einem vorliegenden Falle mit polymeren oder isomeren Körpern zu thun haben. Alle diese Methoden, die physikalischen wie die chemischen, controliren und unterstützen sich gegenseitig.

Sind wir nun auf diese Weise dahin geführt, dass wir es mit polymeren Körpern zu thun haben, so ist die Verschiedenheit in ihrem Verhalten leicht erklärlich. Hat dagegen die Untersuchung gezeigt, dass sie isomer sind, so haben wir auf die ursprünglich aufgestellte Frage, worin ihre Verschiedenheit begründet ist, bisher nur negative Antworten erhalten.

Jedoch auch in diesem Falle giebt uns die Lehre von der chemischen Structur genügende Mittel in die Hand, ihr verschiedenes Verhalten zu erklären. Zunächst müssen wir untersuchen, wie viel Kohlenstoffkerne in dem entsprechenden Molecülen der betreffenden Körper enthalten sind. Es handelt sich ja, wie schon oben erörtert, fast ausschliesslich um organische Verbindungen, welche durch die neueste Definition dieses Ausdrucks mit den „Kohlenstoffverbindungen“ identificirt sind. Die Kohlenstoffatome haben eine besondere Neigung, sich an einander zu lagern. Man bezeichnet eine auf diese Weise zusammenhängende Gruppe von Kohlenstoffatomen oft als Kohlenstoffkette, die entweder eine offene oder eine geschlossene sein kann. Der umfassende Ausdruck ist „Kohlenstoffkern“, in welchen Ausdruck man auch den einfachsten Fall einschliesst, dass man es nur mit einem einzigen Kohlenstoffatome zu thun hat. Die Lehre von der chemischen Structur sieht hier bei gleicher Molecularformel eine grosse Mannigfaltigkeit voraus, wovon die nachstehenden Beispiele eine Probe geben sollen.

Molecularformel C_2H_6O .Molecularformel $C_4H_8O_2$ 

Schon aus diesen wenigen Beispielen sehen wir:

1) Die Anzahl der Kohlenstoffkerne innerhalb der Moleküle isomerer Körper kann eine verschiedene sein. z. B. 1 u. 2; 3 u. 4; 7 u. 8.

2) Die Anzahl kann eine gleiche sein und

a) die beiderseitigen Kohlenstoffkerne können eine verschiedene Anzahl Kohlenstoffatome haben. Beispiele: 4 u. 5; 5 u. 6; 5 u. 8.

b) Sie können eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome haben.

Im letzteren Falle können

- α) die einzelnen Kohlenstoffkerne sich in der Weise vollständig entsprechen, dass die parallelen Kerne die gleiche Anzahl der gleichen Elemente an sich gebunden halten. z. B. 3 u. 7; 6 u. 8.
- β) die einzelnen Kerne der beiderseitigen Molecüle lassen nicht eine derartige Gleichheit erkennen. z. B. 4 u. 6; 4 u. 8.

Im vorletzten Falle, dem Falle der möglichsten Gleichheit ($2b\alpha$), nennen wir die isomeren Körper absolut isomer, in allen übrigen Fällen metamer.

Schreiben wir die Kohlenstoffkerne desselben Molecüls unter einander, die ihnen gemeinschaftlich zugehörigen fremden Atome links dazwischen, die ihnen allein zukommenden rechts daneben, so erhalten wir dadurch zusammengezogene Structurformeln, und zwar bei den absolut isomeren Körpern gleiche, bei den metameren aber verschiedene. Diese Formeln haben grosse Aehnlichkeit mit den Typenformeln; man könnte sie typische Structurformeln nennen.

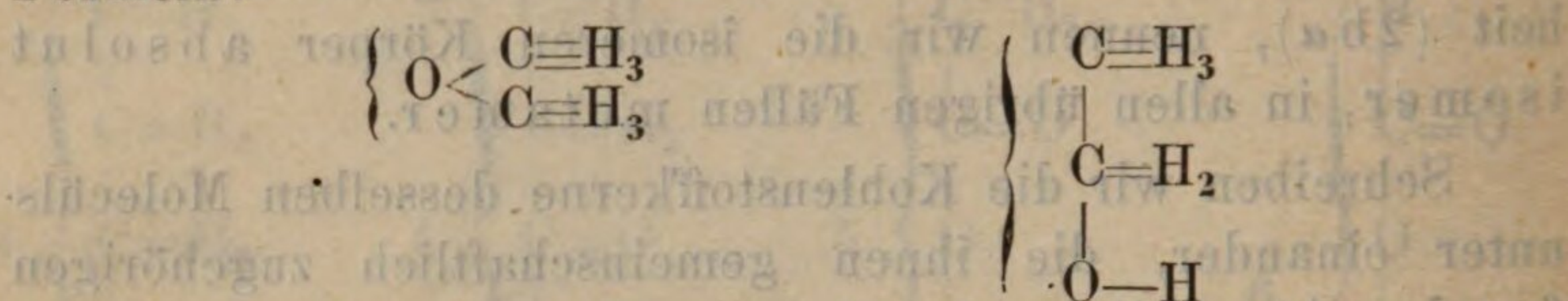
Nach diesen Begriffsbestimmungen ergibt sich nun von selbst der Weg, den wir zur Untersuchung isomerer (i. eng. S.) Körper einzuschlagen haben. Es fragt sich: Sind sie metamer oder absolut isomer? Oft lehrt schon eine einfache aus der Lehre von der chemischen Structur sich leicht ergebende Betrachtung, dass wir es nicht mit metameren, sondern nur mit absolut isomeren Körpern zu thun haben können.

Sind nämlich in einem Molecüle ausser den Kohlenstoffatomen nur einwerthige Atome vorhanden, so kann nur ein einziger Kohlenstoffkern vorhanden sein; denn zur Existenz von zwei Kohlenstoffkernen gehört als Vorbedingung die Gegenwart von mindestens einem Atom eines anderen mehrwerthigen Elements, als Kohlenstoff, durch welches Atom die beiden Kerne zusammengehalten würden.

Wenn daher zwei isomere Körper von der Molecularformel C_3H_7J vorliegen, so können dieselben nur absolut isomer sein, ebenso die zwei verschiedenen Körper von der gleichen Molecularformel $C_2H_4Cl_2$.

Ist dagegen ein einziges zweiwerthiges Atom im Molecüle vorhanden, so ist die Gegenwart von ein und zwei Kernen als möglich gegeben: drei Kerne können in diesem Falle nicht da sein.

Andrerseits sagt die Structurtheorie oft voraus: Die vorliegenden isomeren Körper können nicht absolut isomer, sie müssen metamer sein. So gestattet z. B. die Molecularformel C_2H_6O nur die Auflösung in folgende beide Formeln:



Das Sauerstoffatom kann zwei Kohlenstoffatome (Kerne) verankern, und dann reichen die freien Affinitäten zur Sättigung mit Wasserstoffatomen gerade aus; oder es ist nur ein Kohlenstoffkern vorhanden: in diesem Falle lässt

sich aus dem gesättigten Kohlenwasserstoffe $\left\{ \begin{array}{l} C \equiv H_3 \\ | \\ C \equiv H_3 \end{array} \right.$ durch

Einschaltung eines Sauerstoffatoms zwischen einem Wasserstoff- und Kohlenstoffatome nur ein Körper ableiten, da die einzelnen Affinitätseinheiten desselben Kohlenstoffatoms nach der Theorie sich unter einander vollständig gleich verhalten, und die Anlagerung an dem einen oder dem anderen Atome gleichgültig ist, weil dadurch symmetrische Formeln, identische Körper, entstehen.

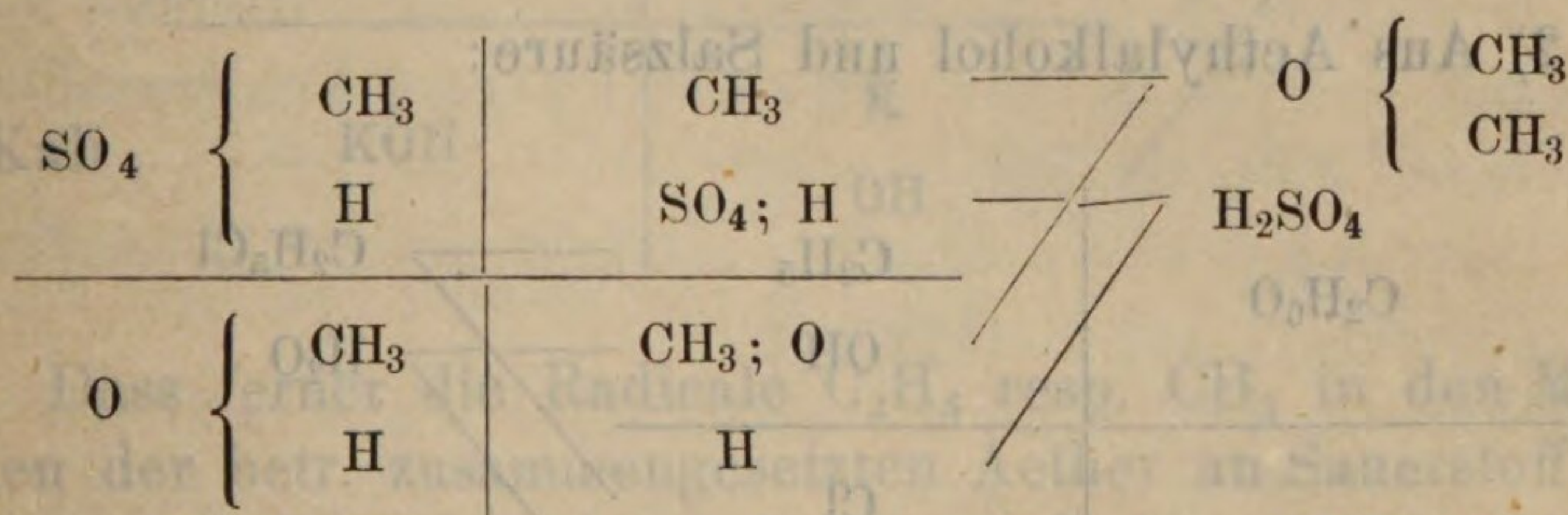
Wo nun aber die Theorie beiderlei Annahmen gestattet, dass die vorliegenden Körper metamer oder absolut isomer sein können, da entscheidet das chemische Verhalten der Körper, ihre Bildungsweisen und die Umsetzungen, welche sie erleiden, wenn sie der Einwirkung chemischer Agentien ausgesetzt werden. Einen Punkt muss man dabei fest in Obacht halten: Es ist sehr unwahrscheinlich, dass sich die Molecüle eines Körpers, der sich gerade in einem chemischen Processe befindet, vollständig auflösen, so dass die Atome durchweg von einander losgetrennt wären, sondern man muss im Gegentheile annehmen, dass in den meisten Fällen wenige bestimmte Atom-

gruppen, Radicale oder Reste, auch während des Prozesses intact bleiben und so in das Molecül eines anderen Körpers übertragen werden. Die Wichtigkeit dieser Voraussetzung wird sich bald zeigen.

Wir wollen an einigen Beispielen ein Bild davon zu geben versuchen, wie die Structurtheorie ermittelt, ob zwei oder mehr gegebene isomere Körper absolut isomer oder metamer sind, wie sie die Structur dieser Körper mit Hülfe der Structur verwandter Körper auffindet, und so den Grund der Verschiedenheit klar legt ³⁵⁾.

Aethylalkohol und Methyläther sind auch im Sinne der Structurtheorie metamer, wie folgende Betrachtung zeigt:

Methyläther entsteht aus Methylschwefelsäure und Methylalkohol:



Es findet ein Austausch zwischen dem an Sauerstoff angelagerten (typischen) Wasserstoffe des Methylalkohols und der Methylgruppe in der Methylschwefelsäure statt. Folglich sind im Methyläther 2 Kohlenstoffkerne mit je einem Atome Kohlenstoff vorhanden.

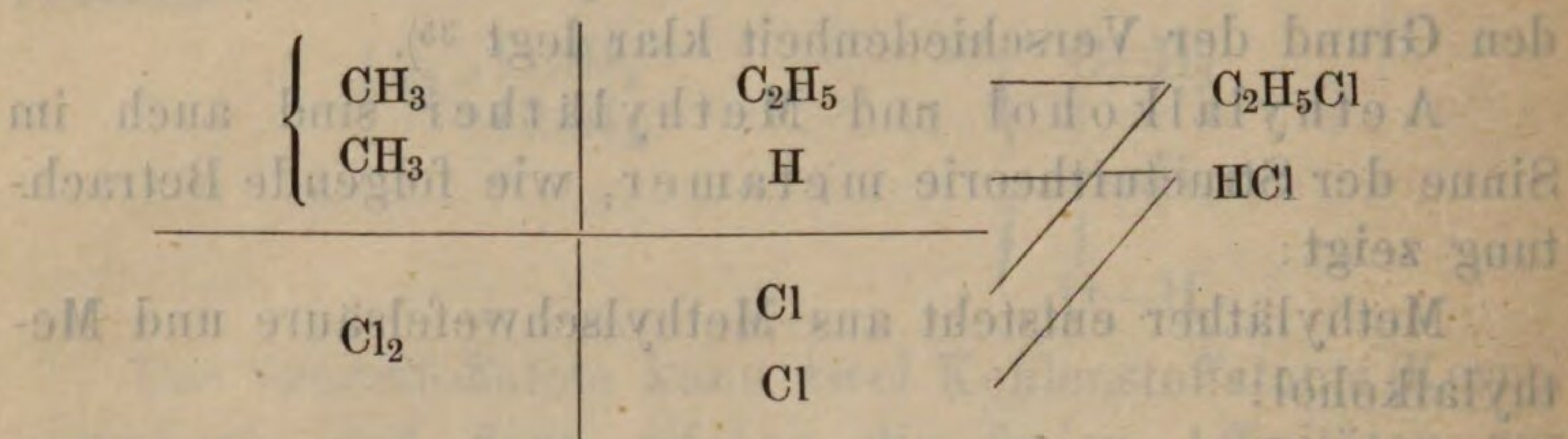
Beim Aethylalkohol dagegen ist das Sauerstoffatom mit einer Verwandtschaftseinheit an Kohlenstoff, mit der anderen aber an Wasserstoff gebunden. Dieser (typische) Wasserstoff hat so viel Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem Wasserstoff des Wassers, dass wir dieselbe nur durch die gleiche Anlagerung an Sauerstoff erklären können. Die Aehnlichkeit zeigt sich z. B. bei der Einwirkung des

³⁵⁾ Auf die mannigfaltige Bestätigung der nachfolgenden Structurformeln durch andere, oft sehr instructive Processe, in denen die betr. Körper auftreten, können wir uns hier natürlich nicht einlassen.

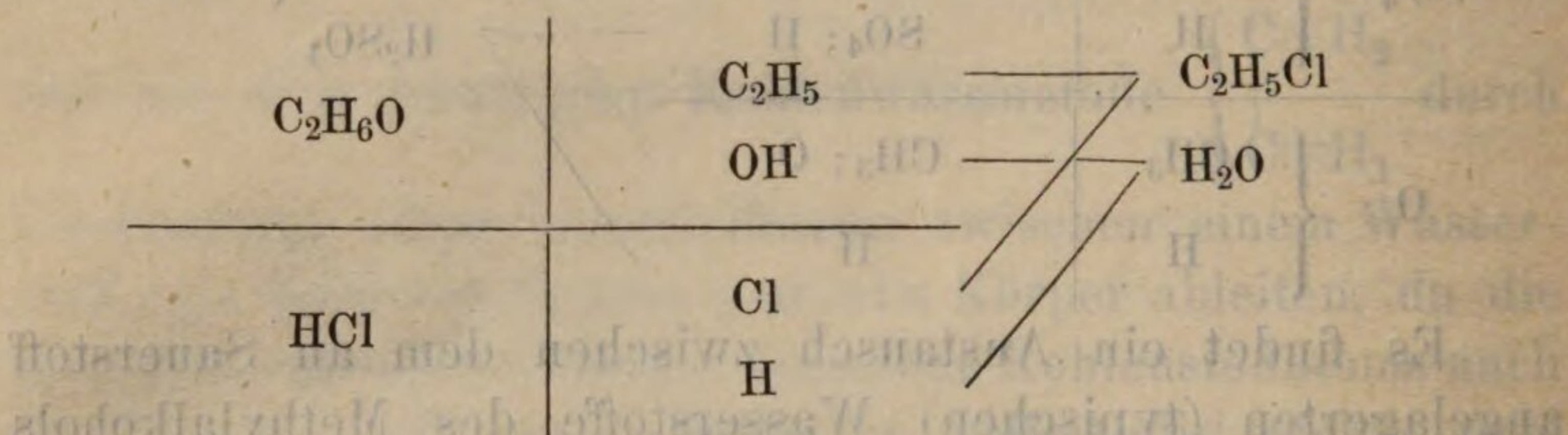
Natriums und des Phosphoroxychlorids auf Wasser einerseits, auf Aethylalkohol andererseits, bei welchen Processen ganz analoge Producte geliefert werden.

Noch einfacher lässt sich die Structur des Alkohols dardun, wenn man zwei verschiedene Bildungsweisen des Chloraethyls mit einander vergleicht.

1) Man erhält Chloraethyl, wenn Aethylwasserstoff (= Dimethyl) und Chlor bei Licht gemischt werden:



2) Aus Aethylalkohol und Salzsäure:



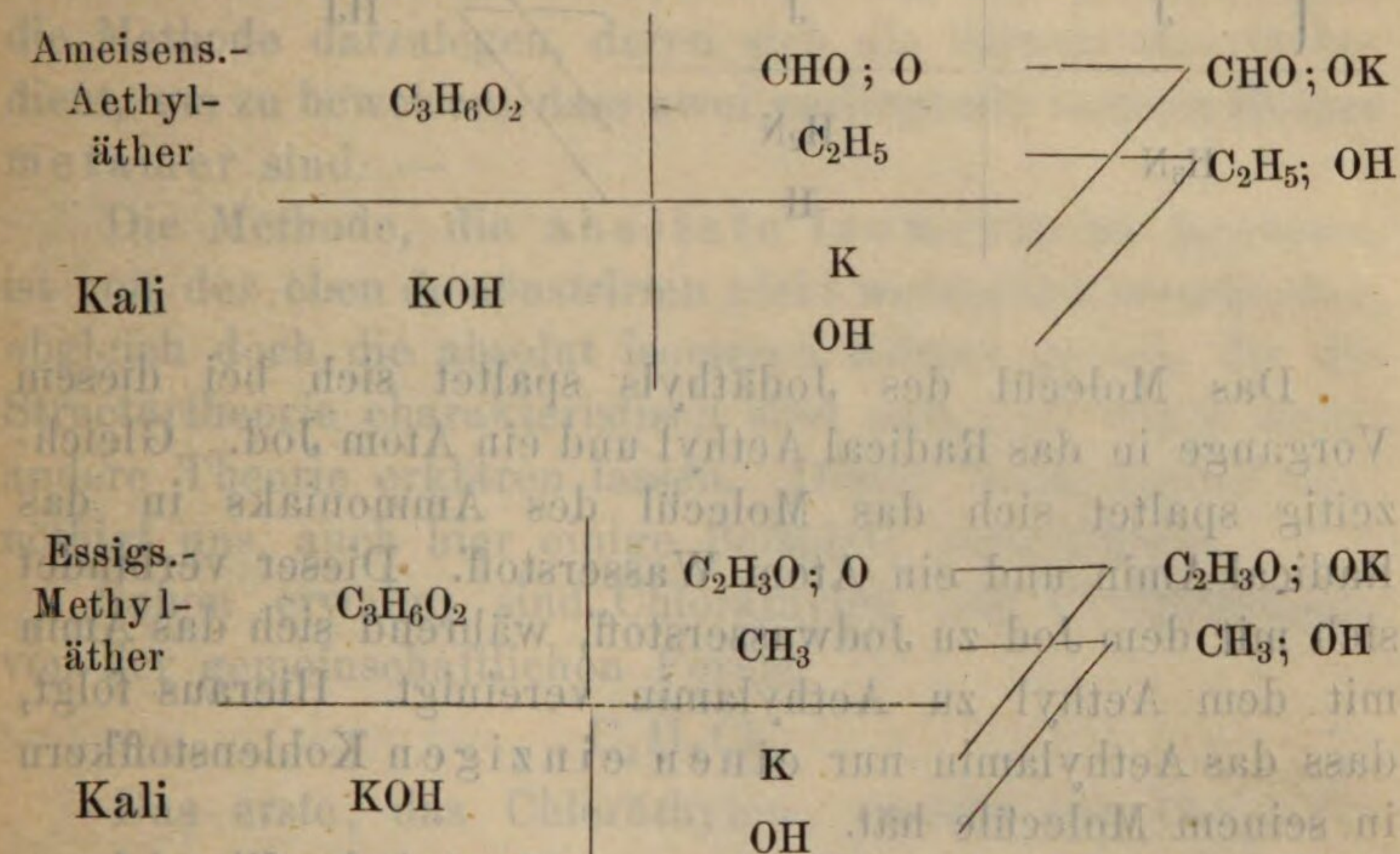
Da nun nach der ersten Bildungsweise Chloraethyl unzweifelhaft die Structur $\text{CH}_3 \left\{ \text{CH}_2 \right\} \text{Cl}$ besitzt, so lässt sich aus der zweiten Bildungsweise der Rückschluss machen, dass dem Alkohol die Structur $\text{CH}_3 \left\{ \text{CH}_2 \right\} \text{OH}$ zukommt.

Hieraus folgt, dass in dem Molecüle des Aethylalkohols nur 1 Kohlenstoffkern enthalten ist, also sind die beiden Körper metamer.

Aehnlich lässt sich zeigen, dass Butylalkohol metamer mit Aethyläther ist, indem dem ersteren die Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, dem letzteren $\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ zukommt, dass überhaupt die Alkohole von der Molecularformel $\text{C}_n \text{H}_{2n+2} \text{O}$ mit den Aethern von der gleichen Formel metamer sind.

Ameisensäure — Aethyläther und Essigsäure —

Methyläther sind gleichfalls auch nach der Structurtheorie metamer. Denn, welche Atomcomplexe beim Erhitzen mit Kali in ihren Molecülen intact bleiben, zeigen die Formelgleichungen:

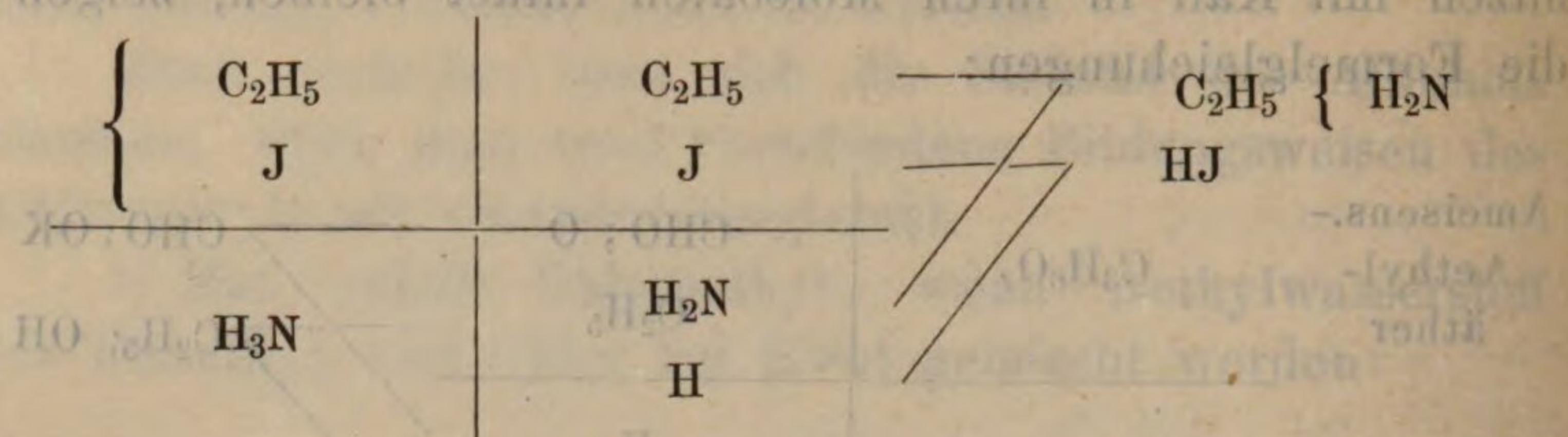


Dass ferner die Radicale C₂H₅ resp. CH₃ in den Molecülen der betr. zusammengesetzten Aether an Sauerstoff angelagert sind, und nicht an Kohlenstoff, beweist sowohl der leichte Austausch gegen K, als die Structurformeln der entstehenden Kalisalze. Also enthalten beide isomere Körper zwei Kohlenstoffkerne; die Verschiedenheit derselben lässt aber klar sehen, dass wir es hier mit metameren Körpern zu thun haben.

Beide Körper, Ameisensäure-Aethyläther und Essigsäure-Methyläther sind aber wieder metamer mit Propionsäure, der gleichfalls die Molecularformel C₃H₆O₂ zukommt. Ebenso sind alle Säuren von der empirischen Formel C_n H_{2n} O₂ mit den zusammengesetzten Aethern von der gleichen Zusammensetzung metamer.

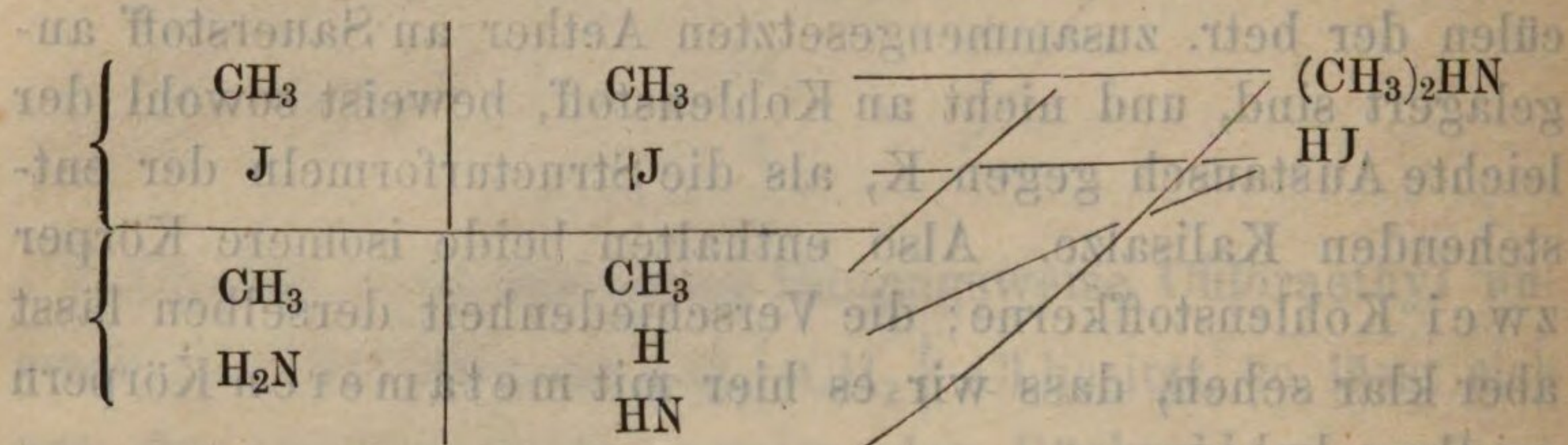
Ein fernerer Beispiel von Metamerie bieten viele Aminbasen, von denen wir oben bei Erwähnung der Typentheorie schon einige angeführt haben. So sind z. B. Aethylamin und Dimethylamin metamere Körper. Dies beweist die Structurtheorie folgendermaassen:

Aethylamin bildet sich aus Jodäthyl und Ammoniak nach beistehender Gleichung:



Das Molecül des Jodäthyls spaltet sich bei diesem Vorgange in das Radical Aethyl und ein Atom Jod. Gleichzeitig spaltet sich das Molecül des Ammoniaks in das Radical Amin und ein Atom Wasserstoff. Dieser verbindet sich mit dem Jod zu Jodwasserstoff, während sich das Amin mit dem Aethyl zu Aethylamin vereinigt. Hieraus folgt, dass das Aethylamin nur einen einzigen Kohlenstoffkern in seinem Molecüle hat.

Dimethylamin dagegen entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin:



Wir sehen, dass die beiden Methylgruppen erhalten bleiben und sich an das Stickstoffatom in Gesellschaft eines Atoms Wasserstoff anlagern. Das Molecül des Dimethylamins enthält also zwei Kohlenstoffkerne; folglich sind Aethylamin und Dimethylamin metamer und nicht absolut isomer.

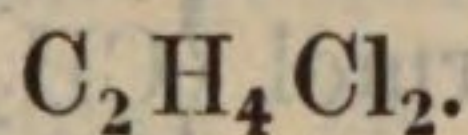
Aehnlich lässt sich zeigen, dass das Trimethylamin, Methylaethylamin und Propylamin metamere Körper sind.

Ueberhaupt liefern die Aminbasen von der Molecularformel $\text{C}_n \text{H}_{2n+3} \text{N}$ eine grosse Anzahl von metameren Kör-

pern ³⁶⁾. So würden sich eine grosse Anzahl von metameren Gruppen organischer Körper anführen lassen, wenn es hier der Raum verstatten würde; z. B. sind die Ketone von der Formel $C_n H_{2n} O$ mit den Aldehyden von derselben Formel metamer. Die wenigen Beispiele werden wohl genügt haben, die Methode darzulegen, deren sich die Structurtheorie bedient, um zu beweisen, dass zwei vorliegende isomere Körper metamer sind. —

Die Methode, die absolute Isomerie zu beweisen, ist von der eben demonstrierten nicht wesentlich verschieden, obgleich doch die absolut isomeren Körper gerade für die Structurtheorie charakteristisch sind und sich durch keine andere Theorie erklären lassen. Dieser letzte Grund aber nöthigt uns, auch hier einige Beispiele vorzuführen.

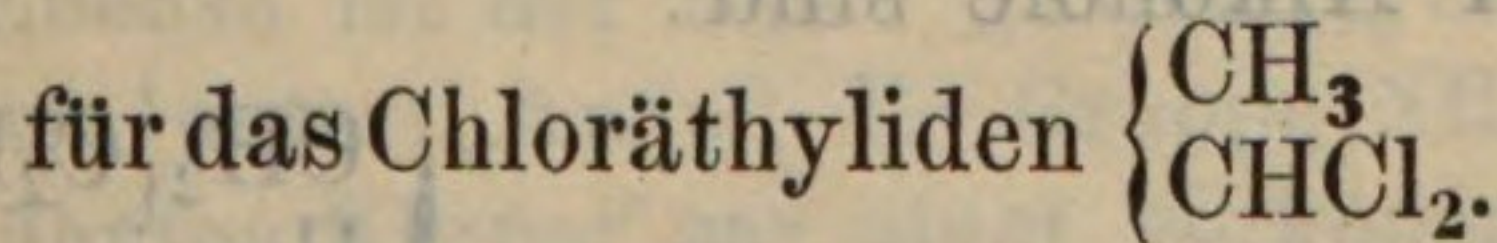
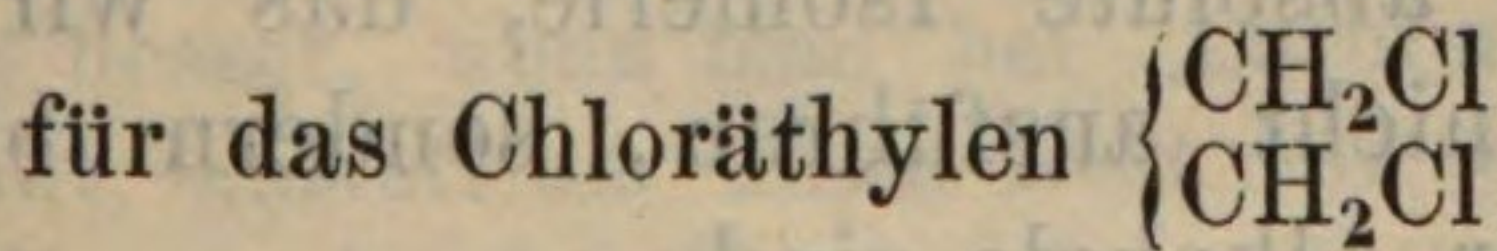
Schon erwähnt sind Chloräthylen und Chloräthyliden von der gemeinschaftlichen Formel



Das erste, das Chloräthylen, entsteht aus Phosphorchlorid und Aethylenalkohol $\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH. \end{cases}$

Das zweite, das Chloräthyliden, bildet sich bei der Destillation von Phosphorchlorid mit Aldehyd $\begin{cases} CH_3 \\ COH. \end{cases}$

Wenn wir nun annehmen, dass in diesen Körpern bei der Behandlung mit Phosphorchlorid die unmittelbar an dem Kohlenstoffe liegenden Wasserstoffatome, welche überhaupt schwer beweglich sind, unverändert an demselben gelagert bleiben, so ergibt sich als Structurformel

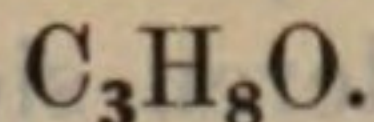


Sie haben beide nur einen Kohlenstoffkern in ihren Molecülen, aber in dem Molecül des einen sind beide Chloratome an die beiden Kohlenstoffatome vertheilt, wäh-

³⁶⁾ Aber auch absolut isomere Körper kommen darunter zahlreich vor.

rend sie bei dem andern beide an demselben Kohlenstoffatome angelagert sind.

Ein ferneres Beispiel von absolut isomeren Körpern liefern Propylalkohol und Isopropylalkohol, beide von der Molecularformel



Propylalkohol verwandelt sich bei Oxydation zuerst in Propionaldehyd und sodann in Propionsäure.

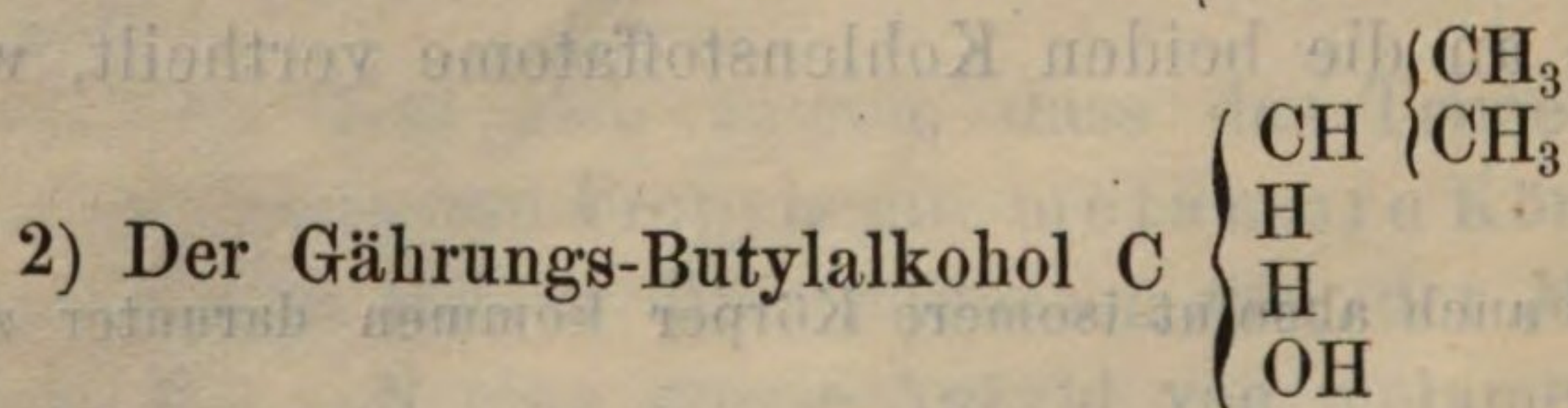
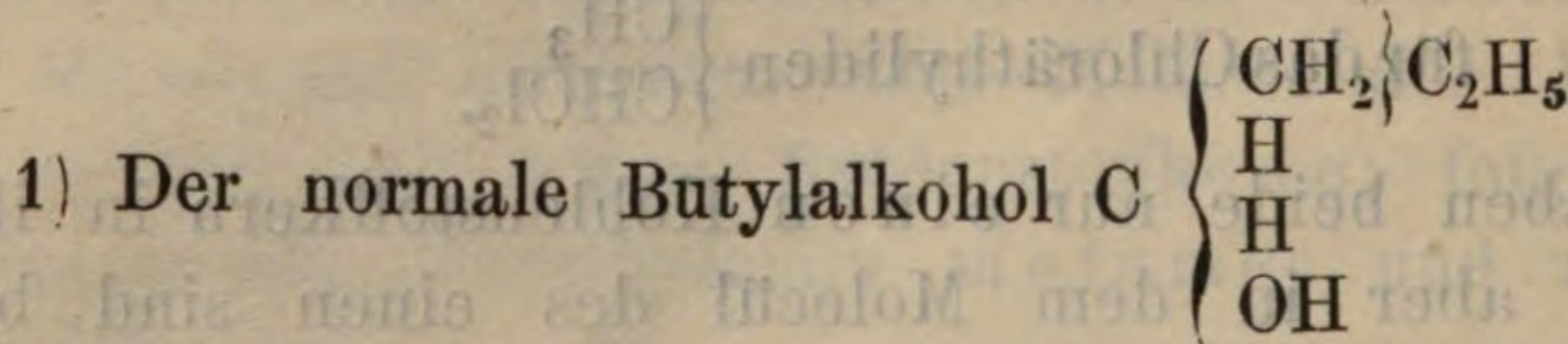
Isopropylalkohol dagegen liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln nicht wie die normalen Alkohole ein Aldehyd und sodann eine Säure, sondern Aceton. Umgekehrt kann Aceton durch reducirende Agentien in Isopropylalkohol zurückverwandelt werden.

Da nun aber dem Propionaldehyd die Formel $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ COH \end{array} \right.$ der Propionsäure die Formel $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ COOH \end{array} \right.$ zukommt, so ist damit die Structur des gewöhnlichen oder normalen Propylalkohols dargethan. Sie ist $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2OH. \end{array} \right.$

Dagegen ergibt sich aus der Structurformel des Acetons $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array} \right.$ diejenige des Isopropylalkohols $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3. \end{array} \right.$

Also sind Propylalkohol und Isopropylalkohol absolut isomer nach der oben angegebenen Definition.

Die vier Butylalkohole bieten ein weiteres schönes Beispiel für die absolute Isomerie, das wir jedoch des Raumes wegen nicht ausführen, sondern bloß andeuten können. Die vier Alkohole sind:



3) Der secundäre Butylalkohol C $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \right.$

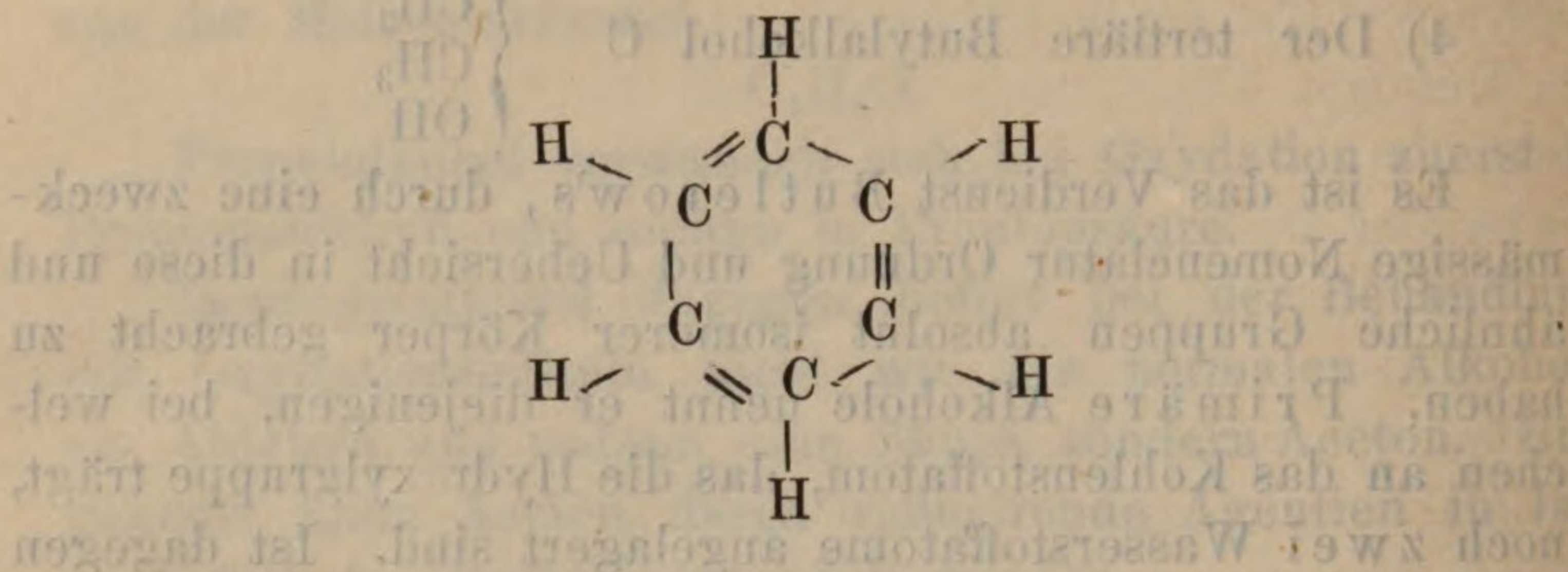
4) Der tertiäre Butylalkohol C $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \right.$

Es ist das Verdienst Butlerow's, durch eine zweckmässige Nomenclatur Ordnung und Uebersicht in diese und ähnliche Gruppen absolut isomerer Körper gebracht zu haben. Primäre Alkohole nennt er diejenigen, bei welchen an das Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt, noch zwei Wasserstoffatome angelagert sind. Ist dagegen an dieses Kohlenstoffatom nur ein Atom Wasserstoff angelagert, so ist der Alkohol ein secundärer; ist gar keine der Verwandtschafts-Einheiten dieses selben Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gesättigt, so haben wir es mit einem tertiären Alkohol zu thun. Von den primären Alkoholen scheiden sich als hervorragend die normalen aus, bei denen nur eine fortlaufende Kohlenstoffkette, die Hauptkette, vorhanden ist ³⁷⁾.

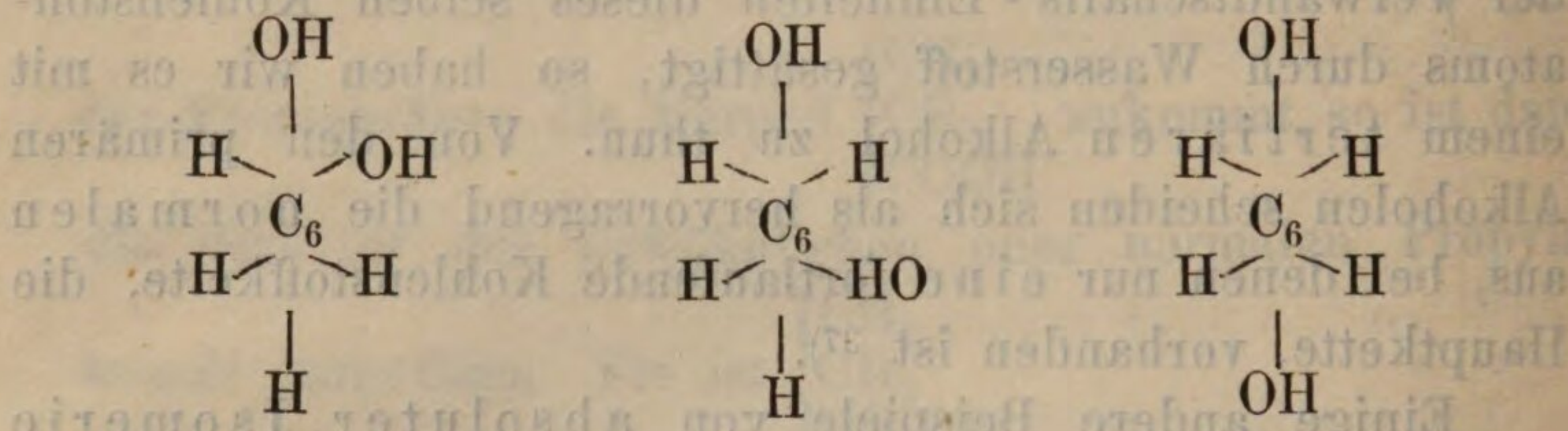
Einige andere Beispiele von absoluter Isomerie müssen wir noch berühren, um zu zeigen, dass die aromatischen Körper in der Mannigfaltigkeit isomerer Verbindungen den Fettkörpern nicht nachstehen.

³⁷⁾ So einfach und natürlich diese Bezeichnungsweise ist, so verwerflich erscheint mir die damit parallel laufende Nomenclatur der Butylalkohole, dass man den secundären Butylalkohol auch als Methyläthylcarbinol, den tertiären als Trimethylcarbinol bezeichnet. Ist es nicht besser, wenn man bei „Carbinol“ an ein bestimmtes Radical denkt, anstatt an einen Rest von wechselnder Zusammensetzung? Ebenso ist der Name „Trimethylamin“ zu verwerfen, da man allgemein unter „Amin“ die Gruppe NH_2 versteht, diese aber in dem erwähnten Körper gar nicht vorkommt. Eine derartige Nomenclatur führt wirklich zu Unzuträglichkeiten. Es stehen ja zwei Wege für eine passende Benennungsweise offen: entweder man fügt die Namen der Radicale und Reste so zusammen, dass man dadurch ein Bild von der Structur erhält, oder man sucht sich dieses Bild aus einer anderen Structurformel durch Substitution zu verschaffen. Solche gutgewählte Wörter sind z. B. Dimethyl, einfach gechlortes Sumpfgas etc. Jedoch „usus est tyrannus.“

Es sind drei Körper von der Molecularformel $C_6H_6O_2$ bekannt: Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin. Die Structurtheorie leitet dieselben von dem Benzol ab, dem nach Kekulé die Structurformel ³⁸⁾

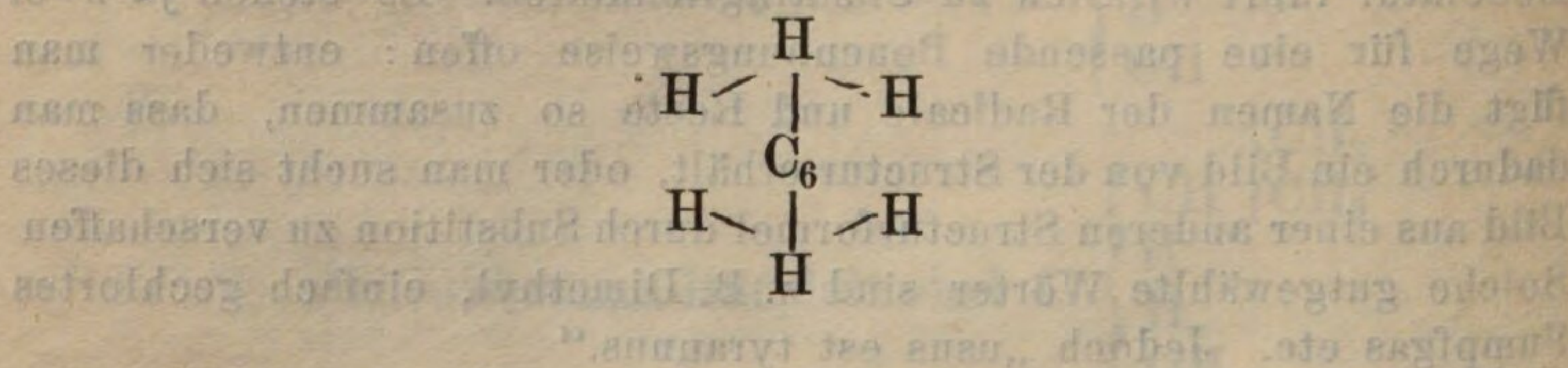


zukommt. Aus dieser ergibt sich die Structur der obigen 3 Körper:



Auch hier spielt die Nomenclatur eine Rolle. Solche Derivate des Benzols, bei welchen zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen angeheftete Wasserstoffatome substituiert werden, heissen Orthoderivate; liegt ein resp. liegen drei Kohlenstoffatome zwischen den beiden, deren Wasserstoffatome substituiert sind, so haben wir ein Metaderivat; liegen zwei Gruppen CH beiderseitig zwischen den Kohlenstoffatomen mit dem neu eingetretenen einwerthigen Radicale, so ergibt sich ein Paraderivat. Die eben ange-

³⁸⁾



fürten Körper haben danach entsprechende Namen erhalten:

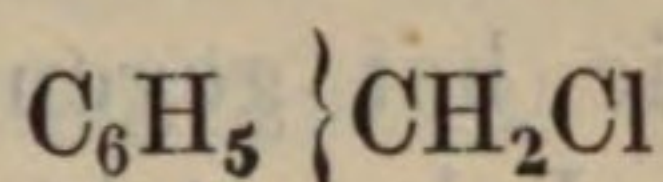
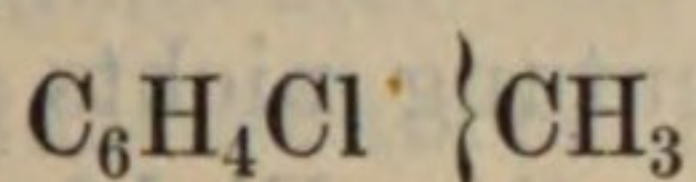
Hydrochinon ist Orthobioxybenzol,

Brenzkatechin — Metabioxybenzol,

Resorcin — Parabioxybenzol.

Wir sehen die Isomerie ist hier eine absolute. Ebenso in einem anderen Beispiele.

Monochlortoluol und Chlorbenzyl haben dieselbe Molecularformel C_7H_7Cl und die nachstehenden Strukturformeln



Bei dem Monochlortoluol ist das Chloratom direct an den Benzolkern angelagert, und erscheint in Folge dessen ausserordentlich fest gebunden, lässt sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen und ist zu doppelten Umsetzungen wenig geneigt. In dem Molecüle des Chlorbenzyls dagegen vertritt das Chlor ein Wasserstoffatom der Methyl-Seitenkette, verhält sich wie das Chlor eines Chlormetalls und tritt leicht aus der Verbindung aus.

Durch diese Beispiele ist wohl das Verhalten der absolut isomeren Körper, ihr Vorkommen und die Deutung ihrer Verschiedenheit, worauf es uns ja jetzt vor Allem ankommt, hinreichend erörtert. Wir sehen, der Structurtheorie steht eine ergiebige Menge von Mitteln zu Gebote, um die Verschiedenheit bei gleicher Zusammensetzung zu erklären.

Nun giebt es aber noch eine Reihe von Körpern, hervorragend anorganischer Natur, die alle bisherigen Prüfungen auf die Ursache ihrer Verschiedenheit hartnäckig mit Nein beantworten. Man muss diese Körper als isomere gelten lassen, wenn man Berzelius' weiteste Definition „Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften“ anerkennt. Allgemein werden diese übrig bleibenden gleichzusammengesetzten Körper mit dem Namen „Modificationen von einander“ bezeichnet; bei Elementen redet man von Allotropieen, allotropischen Zuständen, allotropischen Modificationen. Berzelius u. A. waren geneigt, den amorphen und krystallisirten Zustand desselben Körpers als zwei „isomerische

Modificationen“ von einander anzusehen. Dagegen trat Fuchs auf ³⁹⁾. Der Uebergang vom krystallisirten in den amorphen Zustand lasse sich nicht durch eine „Umlegung der Atome“ sondern als eine Veränderung in der Lage in gröberer Form, als ein mechanischer, nicht chemischer Process erklären. Es zeigt sich also schon hier das Bestreben, die „Isomerie“ auf die verschiedene Lagerung der elementaren Atome im Molecül zu beschränken. Diese Auffassung und die obige Erklärung der Allotropieen und Modificationen hat sich seitdem erhalten. Auch die Structurtheorie hat gegen diese Deutung nichts einzuwenden, und ihre Lehre steht damit in vollem Einklange. Von Einigen (z. B. Carius) werden die Modificationen auch als physikalisch-isomere Körper bezeichnet, und diese Benennung scheint mir ganz passend zu sein ⁴⁰⁾.

Ehe wir diesen Theil verlassen, welcher sich mit der Ursache der Verschiedenheit bei gleichzusammengesetzten Körpern und ihrer Ermittlung nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft beschäftigt hat, geben wir das System der gleichzusammengesetzten Körper im Zusammenhange:

Gleichzusammengesetzte Körper.

(Syn. Isomere im weitesten Sinne.)

Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften.

- I. Physikalisch-isomere Körper. (Syn. Allotropieen, Modificationen, allotropische Modificationen, allotropische Zustände.) Körper, die gleiche Lagerung ihrer Atome im Molecül, aber verschiedene Gruppierung ihrer Molecüle besitzen (cf. Carius).
- II. Chemisch-isomere Körper (Syn. Isomere im weiteren Sinne) haben eine verschiedene Lagerung, jedoch eine gleiche relative Anzahl der gleichen Atome im Molecüle.

³⁹⁾ s. Berz., J.-B. 1838 p. 57.

⁴⁰⁾ Buff meint etwas Aehnliches, wenn er diejenigen Körper welche bei sonst gleichen Eigenschaften ein verschiedenes Verhalten z. B. gegen polarisirtes Licht zeigen, zwar „isomere Verbindungen“ nennt, aber hinzufügt: Offenbar beruht die optische Wirkung dieser Substanzen auf der krystallinischen Aggregation und ist keine den Molecülen selbst inhärirende Eigenschaft.

A. Polymere Körper, bei denen relative Gleichheit der Gewichtsmenge gleicher Elemente vorhanden ist bei Verschiedenheit der absoluten Gewichtsmenge in den Molecülen (Heintz).

B. Isomere Körper (Syn. Isomere im engeren Sinne), deren Molecül aus gleichen Gewichtsmengen der gleichen Elemente besteht (Heintz).

1. Absolut isomere Körper (Aut. Heintz; Syn. isomere Körper Aut. Morkownikoff), in deren Molecülen der Kohlenstoffkern oder einzelne Kohlenstoffkerne mit derselben Anzahl gleicher Affinitätseinheiten anderer Elemente vereinigt sind, wo diese letzteren aber gegen die einzelnen Kohlenstoffatome eines jeden Kohlenstoffkerns verschieden vertheilt sind (Morkownikoff).

2. Metamere Körper, deren Molecüle der Quantität des Kohlenstoffs nach verschiedene oder mit ungleichen Affinitätseinheiten verbundene Kohlenstoffkerne einschliessen (Morkownikoff).

Ein schönes Beispiel bieten die mit der Buttersäure gleichzusammengesetzten Körper, denen wir zu diesem Zwecke eine besondere Aufmerksamkeit zugewandt haben:

I. Physik. — isomere K. vac.

II. Chemisch-isomer.

A. Polymer: Aldehyd, Aethylenoxyd; Leucinsäure, Diäthoxalsäure.

B. Isomer.

1. Absolut isomer: Isobuttersäure.

2. Metamer: Essigäther, Propionsäure-Methyläther etc. ^{41. 42)}.

41. 42) Wir lassen hier ihre procentische Zusammensetzung, so wie dieselbe gefuuden ist, nebst der Berechnung folgen.

	Procente (berechnet)	Buttersäure (Pelouze)	Aldehyd (Liebig)	Aethylenoxyd (Wurtz)
Kohlenstoff	54,55	54,35	54,71	54,57
Wasserstoff	9,09	9,11	8,99	9,14
Sauerstoff	36,36	36,54	36,30	—
	100,00	100,00	100,00	

Die Bedeutung dieses Systems wird erst dann recht gewürdigt, wenn wir dasselbe mit dem von Berzelius gegebenen (Text bei Anm. 20) und einigen anderen Systemen vergleichen, welche neueren Datums sind, als dieses erste.

Kopp theilt in seiner „*theor. Chem.* 1863“ die gleichzusammengesetzten Körper in sechs Gruppen:

- 1) Allotropische Zustände bei Elementen.
- 2) Modificationen überhaupt.
- 3) Modificationen, die sich auf Allotropie zurückführen lassen.
- 4) Isomerie. Hierin gehören alle isomeren Körper im weiteren Sinne, die sich nicht durch Polymerie oder Metamerie erklären lassen. Eine nach Kopp in Auflösung begriffene Abtheilung.
- 5) Polymerie.
- 6) Metamerie.

Die Naquet-Sell'schen „*Grundzüge der modernen Chemie* 1868“ geben vier von den fünf Berthelot'schen Klassen der Isomerie:

- 1) Isomerieen nach äquivalenter Zusammensetzung.
- 2) Metamere Isomerieen.

	Leucinsäure (Waage)	Isobuttersäure (Morkownikoff)	Essigäther (Liebig)
Kohlenstoff	54,3	54,39	54,47
Wasserstoff	9,1	9,28	9,67
Sauerstoff	36,6	36,33	35,86
	100,0	100,00	100,00

42) Eine zwar etwas triviale aber kurze Uebersetzung der obigen Eintheilung wäre vielleicht die folgende:

Gleichzusammengesetzte Körper.

- I. Physikalisch-isomere Körper. Körper mit gleichen aufgelösten Strukturformeln.
- II. Chemisch-isomere Körper, mit verschiedenen aufgelösten Strukturformeln.
 - A. Polymere Körper mit verschiedenen Molecularformeln.
 - B. Isomere Körper mit gleichen Molecularformeln.
 1. Absolut isomere Körper, mit gleichen typischen Strukturformeln (nach der Definition im Texte bei Untersuchung der Kohlenstoffkerne).
 2. Metamere Körper, mit verschiedenen typischen Strukturformeln.

3) Polymere Isomerieen.

4) Die eigentlichen Isomerieen.

Bei der ersten Klasse heisst es: „Hierhin gehören alle Körper, die bei gleicher Zusammensetzung in den verschiedenen Umsetzungen, die sie erleiden können, durchaus keine Analogie erkennen lassen. Ihre Molecüle haben bald dieselben Formeln, bald wird die Formel der einen Verbindung durch ein Vielfaches des andern ausgedrückt.“

Bei der zweiten Klasse heisst es unter Anderem: „Diese begreift die Verbindungen, deren einzelne Glieder zwar verschieden sind, die aber doch zu einander in einem solchen Verhältniss stehen, dass durch die Verbindung eine Art Ausgleichung eingetreten ist. Der eine Theil des einen Körpers enthält das mehr, was der andere weniger hat, verglichen mit den den andern isomeren Körper bildenden Bestandtheilen. Dieses sind die metameren Isomerieen.“

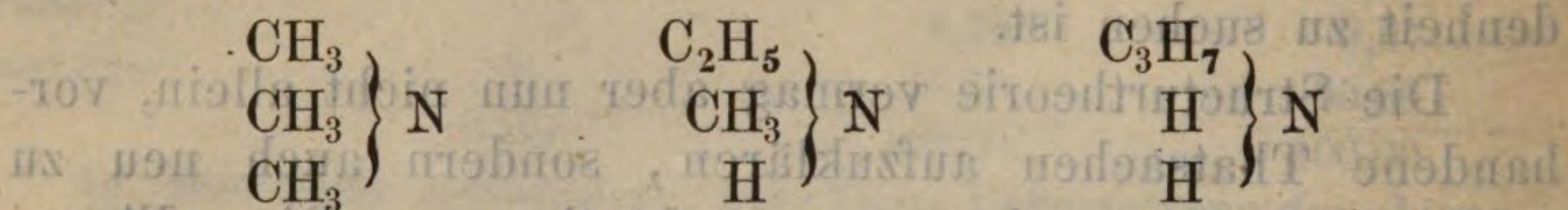
Es ist zu verwundern, dass das genannte Lehrbuch eine so oberflächliche Eintheilung adoptirt, da es doch sonst die Herrschaft der Structurtheorie mit grosser Energie über das ganze Gebiet der anorganischen Chemie ausdehnt. Die Berthelot'sche Eintheilung erinnert mit den Namen ihrer Körper nur schwach an die Thatsachen, d. h. sie sagt, dass die Körper mehr oder weniger ähnlich sind; unser System dagegen giebt durch den Namen der Klasse allein schon die Stelle an, wo die Ursache der Verschiedenheit zu suchen ist.

Die Structurtheorie vermag aber nun nicht allein, vorhandene Thatsachen aufzuklären, sondern auch neu zu entdeckende Thatsachen vorauszubestimmen. Diese Eigenschaft kommt zwar jeder anerkannt guten Theorie zu, jedoch bei Weitem nicht jeder in so ausgezeichnetem Grade, wie der Structurtheorie. Sie sagt uns, dass für eine bestimmte Formel eine ganz bestimmte Anzahl isomerer⁴³⁾ Körper vorhanden sein müssen, nicht mehr und nicht weniger; ja, sie wagt es sogar, bisweilen die Eigenschaften näher anzugeben, welche diese unbekannten Körper ungefähr haben müssen.

43) Chemisch isomerer.

Schon die Radicaltheorie in ihrer ursprünglichen Form bot die Mittel, einige Isomeriefälle vorauszubestimmen. Denn wie ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd als metamere Körper zusammengehörten, so musste auch ameisensaures Amyloxyd und buttersaures Aethyloxyd dasselbe Verhältniss ergeben — so liess sich die Existenz ähnlicher metamerer Gruppen vermuthen. Doch bei der unvollkommenen Anschauung der Isomerie-Erscheinungen war eine derartige Vorausbestimmung in sehr enge Grenzen eingeschlossen, und es lag auch dem Theoretiker gar nicht etwa nahe, ähnliche Fälle in grosser Menge zu vermuthen: man hielt die Erscheinungen von Isomerie für auffallend und vereinzelt.

Die Typentheorie bot dem Chemiker schon die Aussicht auf ein grösseres Feld isomerischer Erscheinungen. Dadurch, dass man in den Typen die Wasserstoff-Atome durch gegebene Radicale substituirt, ergab sich oft, dass einer Reihe von so construirten Typenformeln dieselbe Molecularformel zukomme — und das Experiment hat die Existenz vieler auf diese Weise vorausberechneter Isomeriefälle glänzend bestätigt. Die Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale gaben dieser Theorie ein grosses Feld der Thätigkeit für unseren Gegenstand. Wenn sich nun aber z. B. aus dem Typus Ammoniak die metameren Verbindungen



Trimethylamin Methyläthylamin Propylamin
mit der gemeinschaftlichen Molecularformel $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ergaben, so lag doch die Vermuthung nahe, dass nur drei metamere Verbindungen mit der gemeinschaftlichen Molecularformel $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ vorhanden seien. Neuerdings hat sich aber als vierte Körper das Isopropylamin dazu gesellt, für welches die Typentheorie keine passende Stelle anzuweisen hatte, den sie gar nicht als vorhanden voraussetzen konnte.

Erst die Structurtheorie hat den weiten Blick auf das grosse Gebiet der Isomerie-Erscheinungen dem Auge des Forschers frei gemacht. Jetzt sind die Isomeriefälle

keine Ausnahmefälle mehr, sondern eine sich natürlich und ungezwungen ergebende Regel, tief eingreifend in die Mischungsverhältnisse der organischen Körper. Wenn die Structurtheorie die Existenz einer grossen Zahl isomerer Körper voraussagt, so ist dies nicht mehr eine sehr gewagte Vermuthung, sondern eine Consequenz dieser Theorie, eine Vorausbestimmung, wie man sie in den Grenzen einer Theorie überhaupt erwarten kann, eine Behauptung, gestützt auf mannigfache Erfolge, welche auf ähnlichem Wege schon errungen sind.

Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass Butlerow in seinem oft citirten Lehrbuche (1868) angiebt, einige Beobachtungen liessen für jede der beiden Formeln $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3Cl_3$ drei Isomere vermuthen, während die Structurtheorie doch nur zwei Fälle kennt. Jedoch stehen diese Ausnahmefälle — falls sie sich überhaupt bestätigen sollten — so ganz vereinzelt da, dass sie vorläufig gar nicht in Betracht kommen können gegenüber den so überaus zahlreichen, neu entdeckten Isomeriefällen, welche die Voraussetzungen der Structurtheorie glänzend bestätigt haben. So sind z. B. gerade 2 Jodpropyle, 2 Propylalkohole, 2 Butter-säuren, 4 Butylalkohole, 2 Propylamine, 2 Bernsteinsäuren, 3 zweifach methyilirte Benzole, 3 Oxybenzole etc. bekannt, d. h. genau so viel als die Theorie angiebt, nicht mehr und nicht weniger. Auf das „nicht mehr“ ist ein besonderes Gewicht zu legen, denn in überwiegend vielen Fällen sind weniger Isomere bekannt. Hier bietet sich dann eben ein überaus ergiebiges Feld für die Versuche.

„Dem Versuche bleibt,“ um mit Butlerow's zutreffenden Worten zu reden, „die Entscheidung überlassen, ob wirklich alle durch die Theorie für das Molecül dieser oder jener empirischen Zusammensetzung aufgestellten Isomere möglich sind, und welche Abweichungen in den Eigenschaften bestimmten Unterschieden in der chemischen Structur entsprechen. — Es ist leicht möglich, dass einige Isomere in Wirklichkeit nicht bestehen, — dass die ihnen entsprechende Vertheilung der Atome kein dauerhaftes Gleichgewicht bildet.“ „Aus diesen Fällen des Nichtbestehens können natürlich bei genügender Menge gesammelter That-

sachen, neue Verallgemeinerungen und Gesetze abgeleitet werden. Dies scheint eine der wichtigsten Aufgaben der Aufgaben der Chemie zu sein, deren Lösung ihr in nächster Zukunft obliegt.“ Mit diesen Worten schliesst Butlerow sein bedeutsames Lehrbuch.

Eine Vorarbeit zu diesem Zwecke ist aber die zunächst stehende Aufgabe, die theoretisch möglichen Isomeriefälle für eine gegebene Formel zu berechnen. Es kann hier natürlich nicht von einer detaillirten Ausführung derartiger Berechnungen die Rede sein; eine solche wäre endlos. Es handelt sich vor der Hand nur darum, eine Methode zu finden, nach welcher man derartige Berechnungen leicht und sicher ausführt.

Die Anzahl der Isomeriefälle steigt sehr schnell, wenn man von der einfachen Verbindung mit wenig Kohlenstoffatomen zu denen mit einer höheren Anzahl Kohlenstoffatome übergeht, und die Combinationslehre im weiteren Sinne ist das Mittel, welches wir haben, um die Isomeriefälle für eine bestimmte Formel zu finden.

Diese zwei Sätze ergeben sich leicht bei näherer Betrachtung der Isomeriefälle auf Grund der Lehre von der chemischen Structur, und finden sich deshalb auch längst in den neueren Lehrbüchern der organischen Chemie aufgeführt.

Wir wollen diese beiden Regeln an den Chlorderivaten einiger niederer Glieder gesättigter Kohlenwasserstoffe anschaulich zu machen suchen.

Kohlenwasserstoff	Chlorderivate
CH_4	CH_3Cl CH_2Cl_2 CHCl_3 CCl_4
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$	einfach gechlort: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$
	doppelt gechlort: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$
	dreifach gechlort: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$
	vierfach gechlort: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$

fünffach gechlort: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$

sechsfach gechlort: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$

einfach gechlort:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$

zweifach

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$

gechlort

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$

dreifach

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{OHCl}_2 \end{array} \right.$

gechlort

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$

vierfach

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$

gechlort:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHCl} \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$

fünffach	{	CH ₃	{	CH ₂ Cl
		CCl ₂		CHCl
		CCl ₃		CCl ₃
	{	CHCl ₂	{	CH ₂ Cl
		CH ₂		CCl ₂
		CCl ₃		CHCl ₂
gechlort:	{	CHCl ₂	{	CHCl ₂
		CHCl		CHCl
		CHCl ₂		CHCl ₂
sechsfach	{	CH ₂ Cl	{	CHCl ₂
		CCl ₂		CHCl
		CCl ₃		CCl ₃
gechlort:	{	CCl ₃	{	CHCl ₂
		CH ₂		CCl ₂
		CCl ₃		CHCl ₂
siebenfach	{	CHCl ₂	{	CCl ₃
		CCl ₂		CHCl
		CCl ₃		CCl ₃
achtfach	{	CCl ₃	{	CCl ₃
		CCl ₂		CCl ₂
		CCl ₃		CCl ₃

Schon ein oberflächlicher Ueberblick über diese Formeln zeigt, dass sich dieselben durch Combination, Variation oder dgl. bilden lassen, und dass mit Zunahme der Kohlenstoff-Atome auch gleichzeitig die Anzahl der Isomeriefälle, und zwar sehr schnell, wächst. Es ist deshalb natürlich, dass man sehr bald diese Beobachtungen machte, nachdem man die Isomerieen im Lichte der Lehre von der chemischen Structur hatte anschauen lernen. Zu verwundern aber ist es, dass der Weg, auf welchem man zu diesen Formeln gelangt, kaum irgend wo⁴⁴⁾ in den Lehrbüchern genauer

44) Butlerow hat in seinem Lehrbuche (1868) p. 49 in der Anm. einen Wink gegeben, der in einzelnen Fällen praktisch sein mag, aber eine allgemeinere Durchführung nicht gut zulässt; vgl. auch p. 152 ebendasselbst.

bezeichnet ist, da in denselben über die Methode, wie man die Mathematik auf die Berechnung der Isomeriefälle anzuwenden hat, meines Wissens gar nichts verlautet.

Es mag mir daher verstattet werden, eine Methode zu skizziren, durch deren Anwendung sich die Isomeriefälle leichter und sicherer als bisher berechnen und überschauen lassen; jedoch ist dieselbe nur als ein erster Versuch zu betrachten, der ja dann später weitere Ausführungen und Abänderungen erfahren mag.

Jedes von den soeben angeführten Chlorderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoff lässt sich als eine Complexion im Sinne der Combinationslehre (i. w. S.) darstellen, und zwar so, dass die Complexion ebenso viel Stellen erhält, als die Verbindung Kohlenstoffatome hat. Bezeichnet man vorher jedes Kohlenstoffatom mit einer Zahl als Marke, so entspricht jedes derselben einer bestimmten Stelle in der Complexion. Nun schreibt man an jede Stelle eine Zahl, welche angiebt, wie viel Chloratome an das entsprechende Kohlenstoffatom angelagert sind; z. B.

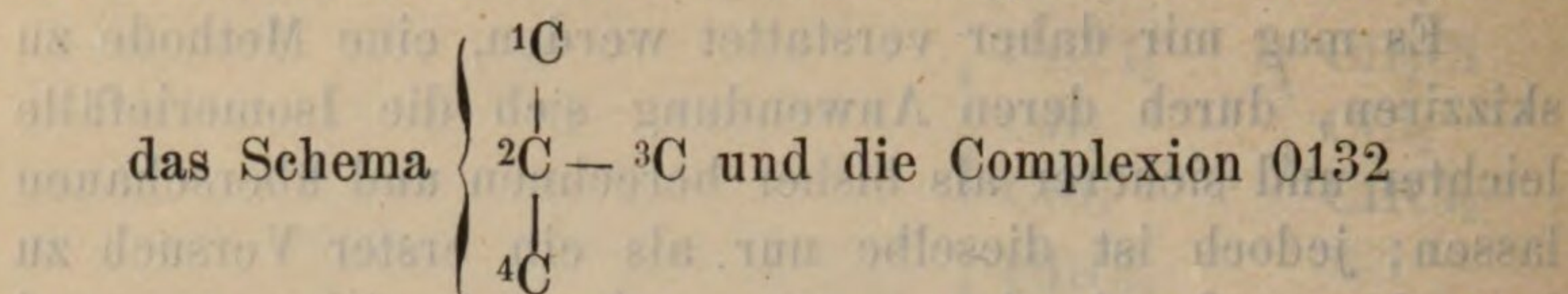
$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\text{CH}_2\text{Cl} \\ {}^2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$ ergibt so die Complexion 11,

$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\text{CH}_3 \\ {}^2\text{CHCl}_2 \end{array} \right.$ dagegen 02,

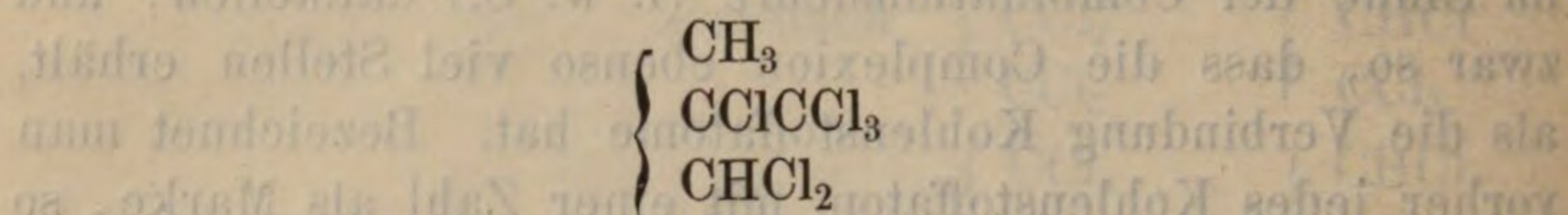
$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\text{CH}_3 \\ {}^2\text{CCl}_2 \\ {}^3\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$ liefert 021.

Aus den Complexionen lassen sich die Formeln sehr leicht reconstruiren, wenn man nur die Elemente (math.) ebenso auf einander folgen lässt, wie die Kohlenstoffatome in der Verbindung. So erfährt man aus der Complexion 021, dass an dem ersten C-Atom kein Cl-Atom, also 3 H-Atome angelagert sind, an dem zweiten 2 Cl-Atome, also kein H-Atom, an dem dritten 1 Cl-Atom, also 2 H-Atome; den End-C-Atomen kommen ja 3 einwerthige Atome zu. Es muss hierzu bemerkt werden, dass vorläufig nur von gesättigten Chlorderivaten die Rede ist, in denen die Kohlenstoffatome sämmtlich einfach gebunden sind.

(Bei Verbindungen mit Seitenketten muss der Complexion ein Schema beigefügt werden, woraus die gegenseitige Stellung der C-Atome und die Markenbezeichnung ersichtlich wird ; z. B.



gibt für das erste C-Atom kein Chloratom, also 3 H-Atome, für das zweite 1 Cl-Atom, also kein H-Atom, für das dritte 3 Cl-Atome, also kein H-Atom, für das vierte 2 Cl-Atome also 1 H-Atom, d. h. die Formel



Ein solches Schema ist natürlich für eine ganze Reihe isomerer Körper dasselbe, braucht also bei einer Aufführung desselben nur einmal angegeben zu werden.)

Wir wollen nun die oben angegebenen Formeln in Complexionen umsetzen, und erhalten dann:

Kohlenwasserstoffe.

Chlorderivate.

0	1	2	3	4				
00	01	02	03	13	23	33		
		11	12	22				
000	001	002	003	013	023	123	223	323
	010	011	012	103	113	213	313	
		101	102	022	203	303		
		020	021	112	122	222		
			111	202	212			
				121				

Man wird zugeben, dass dieses Bild uns einen bessern Ueberblick über die in Betracht gezogenen Isomeriefälle verschafft, als es die ausführlichen Formeln vermögen.

Bei näherer Betrachtung der Complexionen zeigt es sich, dass wir es nur mit den Elementen 0, 1, 2, 3 (die einzige Ausnahme liefert die Verbindung CCl_4) zu thun haben und dass in unseren Fällen das Element 3 nur in der ersten

und letzten Stelle vorkommt, leicht begreifliche Regeln, von denen die erste ganz allgemeine Geltung hat.

Man kann nun obige Gruppen mit Hülfe der Complexionen einer *Klasse von Variationen* aus den Elementen 0, 1, 2, 3 bilden. Als *Klassenzahl* nimmt man die Anzahl der *Kohlenstoffatome*, und stellt diejenigen Complexionen zusammen, deren Elemente die Anzahl der *Chloratome* in der gegebenen Formel zur *Summe* haben.

Zum Vergleiche wollen wir zunächst die entsprechenden Variationsklassen selbst bilden: ⁴⁵⁾

Erste Klasse.

0 1 2 3 (4)

Zweite Klasse.

00	01	02	03	13	23	33
	10	11	12	22	32	
		20	21	31		
			30			

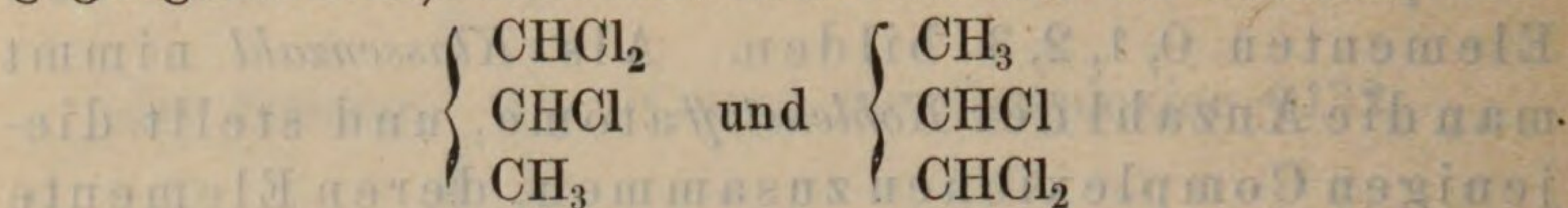
Dritte Klasse.

000	001	002	003	013	023	033	133	233	333
	010	011	012	103	113	123	223	323	
	100	101	102	022	203	213	313	332	
		020	021	112	032	303	232		
		110	111	202	122	132	322		
		200	201	031	212	222	331		
			030	121	302	312			
			120	211	131	231			
			210	301	221	321			
			300	130	311	330			
				220	230				
				310	320				

Um aus diesen Variationsklassen die entsprechenden isomerischen Gruppen zu bilden, muss man verschiedene Complexionen von den Variationen streichen.

45) Wir stellen die Complexionen, deren Elemente die gleiche Summe liefern, stets zusammen, und zwar meistens vertical über einander. Wenn die Summe der Elemente einer Variation = s ist, so sagen wir: es ist eine Variation zur Summe s. (Z. S. s.)

Erstens müssen alle diejenigen Complexionen gestrichen werden, deren Stellen in umgekehrter Reihenfolge eine schon aufgeführte Complexion liefern; z. B. 210 bei vorangegangener 012, denn dieselben würden die Formeln



liefern, zwei identische Ausdrücke für denselben chemischen Körper. Man kann die Regel auch so ausdrücken: Von zwei zusammengehörigen unsymmetrischen Complexionen muss eine weggelassen werden. Nun liefert aber fast jede Complexion eine ihr entsprechende unsymmetrische, z. B. 013 giebt 310, 203 giebt 302 etc. Nur diejenigen Complexionen, welche per se symmetrisch sind, z. B. 202, liefern durch Umkehrung keine zweite, sondern wieder dieselbe Complexion.

Wir wollen nun in unseren Variationsklassen die symmetrischen absondern, und die zusammengehörigen unsymmetrischen neben einander stellen.

Erste Klasse.

0 1 2 3 (4)

Zweite Klasse.

00 01 10 02 20 03 30 13 31 23 32 33
 11 symm. 11 symm. 12 21 22 symm.

Dritte Klasse.

000 001 100 002 200 003 300 013 310
 010 — symm. 011 110 012 210 103 301
 101 — symm. 102 201 022 220
 020 — symm. 021 120 112 211
 111 — symm. 202 — symm.
 030 — symm. 031 130
 121 — symm.

023 320 033 330 133 331 233 332 333
 113 311 123 321 223 322 323 — symm.
 203 302 213 312 313 — symm.
 032 230 303 — symm. 232 — symm.
 122 221 132 231
 212 — symm. 222 — symm.
 131 — symm.

Von den unsymmetrischen Complexionen werden die auf der rechten Seite gestrichen, dann bleibt uns vorläufig die linke Seite und die symmetrischen.

Jedoch unter den übrig gebliebenen zeigt eine Anzahl die **3** an einer anderen Stelle als an der ersten oder letzten; auch alle diese müssen gestrichen werden, also:

030 031 131 033 232 233 323

032 132 133

Nachdem auch diese Complexionen entfernt sind, erhalten wir die Bilder für die entsprechenden chemischen Verbindungen und daraus die Gruppen der isomerischen Körper⁴⁵⁾ in vollständiger Ordnung und Anzahl:

Erste Klasse.

0 1 2 3 (4)

Zweite Klasse.

00 01 02 03 13 23 33

11 12 22

Dritte Klasse:

000 001 002 003 013 023 123 223 323

010 011 012 103 113 213 313

101 102 022 203 303

020 021 112 122 222

111 202 212

121

Aus diesen Complexionen erhalten wir leicht die obigen Formeln.

Wir müssen also drei Punkte bei der Bildung der theoretisch möglichen Isomeriefälle ins Auge fassen:

1) Die Bildung der entsprechenden Variationsklasse aus den Elementen 0, 1, 2, 3 zur entsprechenden Summe;

2) die Streichung derjenigen Complexionen, welche die 3 an einer anderen als an einer End-Stelle enthalten (so in unserem Falle; verallgemeinert: die Streichung aller derjenigen, welche ein grösseres Element an einer Stelle enthalten, als dem entsprechenden Kohlenstoffatome zukommen kann).

3) Die Streichung der Hälfte von den unsymmetrischen Complexionen.

Zuerst also die Bildung der Variationsklassen selbst.

Wir bedienen uns hier der folgenden Methode, welche am Besten der Reihenfolge entspricht, nach der man die Isomeriefälle in den Lehrbüchern der Chemie aufzustellen pflegt.

Soll man aus den Elementen 0, 1, 2, 3 (diese kommen ja für uns nur in Betracht) die n^{te} Variationsklasse zur Summe s bilden, so schreibt man von rechts nach links so oft 3, als die Summe nicht zu gross wird; anstatt der letzten 3, durch welche eine zu grosse Summe entstehen würde, schreibt man alsdann 2 oder 1 oder 0.

Aus einer Complexion bildet man die folgende auf diese Weise: Man sucht die möglichst vorn (links) stehende Zahl, deren Vorgängerin eine Erhöhung um Eins gestattet die so gefundene Zahl vermindert man um Eins und schreibt dahinter alle Stellen genau wie bei der voran gegangenen Complexion. Den Rest von der Summe s schreibt man dicht links davor.

Auf	Auf	Auf
0023	0113	1013
folgt	folgt	folgt
0113	1013	0203

Entwicklung:
(ausführlich)

0023	0113	1013
1	0	0
13	013	03
113	1013	203
0113		0203

Nach der Complexion 301 kann 040 nicht folgen, da die 4 überhaupt ausgeschlossen ist; in diesem Falle schreibt man statt 04 den Ausdruck 13, wie bei Bildung der allerersten Complexion (s. o.), also hier die Complexion 130.

Nach dieser Methode erhält man alle Complexionen, die mit 3 endigen, zuerst, sodann die mit 2, 1, 0 endigenden.

Wir wollen nun an die Aufgabe gehen, die Anzahl der Complexionen in einer Variationsklasse zu ermitteln.

Um einen Ueberblick über die Methode zu gewinnen, müssen wir unser Augenwerk zunächst auf das Element 0 allein, dann auf die Elemente 0, 1, sodann auf 0, 1, 2, schliesslich auf 0, 1, 2, 3 richten.

Die Variationen, welche nur das Element 0 enthalten, können keine andere Summe liefern, als blos 0. Für 0 zur Summe haben wir aber in jeder Klasse eine Variation:

Erste Klasse	0
Zweite „	00
Dritte „	000
Vierte „	0000 etc.

Aus den Elementen 0,1 lassen sich dagegen mannigfache Variationen zu verschiedenen Summen bilden.

Hätten wir die Anzahl der Variationen in der n^{te} Klasse aus den Elementen 0, 1 zur Summe s zu ermitteln [$N^s V^n(0,1)$ oder Anz. Var. n^{te} Kl. El. 0,1 z. S. s], so würde ein Theil der Complexionen mit 1, der andere mit 0 endigen. Mit 1 soviel als $N^{s-1} V^{n-1}(0,1)$, mit 0 soviel als $N^s V^{n-1}(0,1)$.

Mit Hülfe dieses Gesetzes lässt sich leicht eine Tabelle entwerfen von der Anzahl der Variationen aus den Elementen 0,1. (Taf. I). Wenn man in dieser Tabelle eine Zahl mit der rechts daneben stehenden addirt, so ergiebt sich die unter dieser letzteren stehende als Summe. Wir sehen, dass es die Binominal-Coëfficienten sind, welche uns hier entgegen treten ⁴⁶⁾.

Nun gehen wir über zu den Variationen aus den Elementen 0,1,2.

Zur Summe 0 kann es hier nur dieselben Variationen geben, als aus dem Elemente Null allein:

Erste Klasse	0
Zweite „	00 etc.

Zur Summe 1 kommen wiederum schon aufgeführte Variationen vor, nämlich die aus den El. 0,1 z. S. 1.

Zur Summe 2 kann die 2 zum ersten Mal herangezogen werden.

Wir erhalten hier für die n^{te} Klasse:

Anz. der mit 2 edigenden Complexionen = $N^0 V^{n-1}(0) = 1$
(Erste Vertical-Columnne in Taf. II.)

46) Die Binominal-Coëfficienten zeigen sich auch auf einer Tabelle der Anz. Var. El. 0, 1, 2, 3, 4 s z. S. s , jedoch natürlich in ganz anderer Anordnung. Wir haben dieselbe als für unseren Zweck überflüssig weggelassen.

Anz. der mit 1 endigenden Complexionen = $N^{n-1}V(0, 1)$
(Zweite Vertical-Columnne in Taf. II.)

Anz. der mit 0 endigenden Complexionen = $N^{n-1}V(0, 1, 2)$
(Dritte Vertical-Columnne in Taf. II.)

Zur Summe s. In der n^{ten} Klasse ist
die Anz. der Complexionen gleich Anz. Var. $(n-1)^{\text{ste}}$ Kl.
endigend mit El. 0, 1, 2 zur Summe

2	s—2
1	s—1
0	s

Durch die Anwendung dieses Gesetzes lässt sich eine Tabelle aufstellen, die eine beliebige Erweiterung zulässt (Taf. II). Wenn man in dieser Tabelle eine Zahl mit den beiden zunächst rechts daneben stehenden addirt, so ergibt sich die unter der letzten von diesen stehende als Summe.

Es würde nun die Anzahl der Variationen aus den Elementen 0, 1, 2, 3 an die Reihe kommen. Da wir jedoch dieselben für die schliessliche Berechnung der Anzahl der Isomeriefälle nicht nöthig haben, so können wir sie übergehen.

Wir vermögen jetzt mit Hülfe unserer Tabellen die Anzahl der Variationen aus dem Elementen

0

0, 1

0, 1, 2

für eine beliebige Klasse und Summe mit Leichtigkeit auffinden.

Es gilt nun, hieraus die Anzahl der Isomeriefälle zu ermitteln.

Greifen wir als Beispiel die 4^{te} Klasse der Var. El. 0, 1, 2, 3 z. S. 6 heraus; diese weist folgende Complexionen auf:

0033	0132	0231	0330
0123	1032	1131	1230
1023	0222	2031	2130
0213	1122	0321	3030
1113	2022	1221	1320

2013	0312	2121	2220
0303	1212	3021	3120
1203	2112	1311	2310
2103	3012	2211	3210
3003	1302	3111	3300
	2202	2301	
	3102	3201	

Wollen wir hieraus die Anzahl der Isomeriefälle für die Formel $C_4H_4Cl_6$ (die C-Atome in normaler Bindung) ermitteln, so müssen wir eine Menge Variationen streichen.

Erstlich müssen alle Complexionen, welche die 3 an einer anderen, als an der ersten oder letzten Stelle enthalten, wegfallen. Wir wollen diese zunächst aus den mit 2, 1 u. 0 endigenden Variationen streichen. In diesen Gruppen können wir aber auch überhaupt alle unbeschadet weglassen, die eine 3 an einer beliebigen Stelle enthalten, d. h. also auch in der ersten, denn kehren wir dieselben um, so erhalten wir Complexionen, welche schon in der ersten Columne (3 am Ende) aufgeführt sind.

Somit bleiben in der 2^{ten}, 3^{en} und 4^{ten} Columne (mit 2, 1, 0 am Ende) bloß noch vorläufig die Var. El. 0, 1, 2 z. S. 6 stehen:

0222	1221	2220
1122	2121	
2022	2211	
1212		
2112		
2202		

Von diesen bleiben schliesslich nur die symmetrischen

2112

1221

und die Hälfte der unsymmetrischen

0222

1122

2022

1212

Sehen wir uns nun mehr die erste Columne (3 am Ende) an. Von diesen Variationen brauchen wir nur folgende für uns zu reserviren:

1) die mit 3 blos am Ende:

0123

1023

0213

1113

2013

1203

2103

Diese bleiben aber auch alle erhalten; eine symmetrische kommt nie darunter vor, und durch Umkehrung geben sie Complexionen, die bereits gestrichen sind.

2) die mit 3 in der ersten und letzten Stelle (vorn und hinten):

3003

Von dieser wiederum nur die symmetrischen und die Hälfte der unsymmetrischen Complexionen. Hier ist nur eine einzige vorhanden. In Summa 14 Isomeriefälle.

Hierdurch angeleitet, können wir uns die Anzahl der Isomeriefälle schon auf einem etwas kürzeren Wege ermitteln. Beispiel: $C_4H_3Cl_7$.

Wir bilden die Leichtesten zuerst, das sind die mit 3 blos am Ende. Dies werden so viel sein, als

$$\text{Anz. Var. } 3^{\text{te}} \text{ Kl. El. } 0, 1, 2 \text{ z. S. } 7 - 3 = 4.$$

022 3

112

202

121

211

220

Schon die Taf. II zeigt die Anzahl = 6.

Jetzt wollen wir die bilden, welche blos die Elemente 0, 1, 2 enthalten; wir suchen $N^4V(0, 1, 2)$, wenigstens vorläufig. Die Taf. II. giebt als Anzahl 4 an. Es sind die folgenden:

1222

2122

2212

2221

Symmetrische sind hierunter nicht vorhanden. Es bleiben hiervon:

1222

2122, also 2.

Schliesslich untersuchen wir die Complexionen mit 3 zugleich vorn und hinten. In die Lücken, welche dadurch gelassen werden,

3 . . 3

sind hier (weil Summe 7) nur die Elemente 0,1 befähigt einzutreten in den möglichst verschiedenen Stellungen, also

Var. El. 0, 1 i. d. $4 - 2 = 2^{\text{te}}$ Kl. z. S. $1 = 7 - 6$;

01

10

So erhalten wir die Complexionen

3013

3103,

von denen uns nur 3013 bleibt.

In Summa erhalten wir hier $6 + 2 + 1 = 9$ Isomeriefälle.

Wir müssen nun diese Betrachtungen allgemein für die n^{te} Klasse z. S. s anstellen, um eine Isomerieen-Tafel zu erhalten.

Zuerst ermitteln wir die Isomeriefälle mit 3 blos am Ende,

sodann die mit 0,1,2 definitiv übrig bleibenden, schliesslich die mit 3 vorn und hinten definitiv übrig bleibenden.

Die mit 3 blos am Ende sind am Leichtesten zu ermitteln. Wir bilden die $(n-1)$ ste Klasse aus den Elementen 0, 1, 2 z. S. $s-3$ und setzen bei jeder Complexion die 3 dahinter. Auf diesem Wege könnten wir eine Tabelle (vgl. Taf. V), von der Anzahl aller derartigen Complexionen erhalten.

Jetzt wenden wir uns zur Auffindung der mit 0,1,2 definitiv übrig bleibenden Complexionen. Hierzu müssen wir wissen,

a) wie viel mit 0,1,2 vorläufig vorhanden sind,

b) wie viel von diesen symmetrisch sind mit 0 oder 00 in der Mitte,

c) dito mit 1 oder 11 in der Mitte,

d) dito mit 2 oder 22 in der Mitte.

Der beigesetzte Buchstabe a oder b etc. mag die entsprechende Anzahl selbst bezeichnen.

Wie gross a ist, erfahren wir aus Taf. II; $a = N^s V^n$ (0, 1, 2).

Wie gross b ist, ergibt die folgende Betrachtung.

Die symmetrischen Complexionen mit 0 in der Mitte können nur bei ungeraden Klassenzahlen, mit 00 in der Mitte nur bei geraden Klassenzahlen vorkommen.

I. Ungerade Klassenzahlen, 0 in der Mitte der Complexionen.

Zur Summe 0 je eine, z. B. 000.

Zur Summe 1 keine, wie überhaupt zu ungeraden Summen keine.

Zur Summe 2

z. B. 10001

01010

in der 5^{ten} Klasse, zusammen so viel als Anz. Var.

El. 0, 1 in der $\frac{5-1}{2} = 2^{\text{te}}$ Kl. z. S. $\frac{2}{2} = 1$.

Zur Summe s in der n^{ten} Klasse so viel als

Anz. Var. $\frac{n-1^{\text{te}}}{2}$ Kl. El. 0, 1, 2 z. S. $\frac{s}{2}$.

II. Gerade Klassenzahlen, z. B. 2^{te}, 4^{te}, 6^{te} etc. Kl.; 00 in der Mitte der Compl.

Zur Summe 0 je eine, z. B. 0000.

Zur Summe 1 keine, wie überhaupt zu ungeraden Summen keine.

Zur Summe 2

z. B. 100001 (6^{te} Kl.) so viel als

010010

Anz. Var. $\frac{6-2}{2} = 2^{\text{te}}$ Kl. El. 0, 1, 2 (od. 0, 1) z. S. $\frac{2}{2} = 1$.

Zur Summe s in der n^{ten} Klasse so viel als

Anz. Var. $\frac{n-2^{\text{te}}}{2}$ Kl. El. 0, 1, 2 z. S. $\frac{s}{2}$.

Hiernach können wir die mit 0 od. 00 in der Mitte vorhandenen Complexionen und ihre Anzahl b sicher ermitteln und eine bezügliche Tabelle entwerfen (s. auf Taf. III.)

Wie gross c im gerade vorliegenden Falle ist, lässt sich analog ableiten.

I. Ungerade Klassenzahlen, 1 in der Mitte.

Zur Summe 0 keine; zur Summe 1 je eine, z. B. 010; zur Summe 2 keine, denn da müssten sich die beiden Seiten links und rechts in die Zahl 1 theilen; das ist aber nicht möglich. Zu geraden Summen überhaupt keine. Zur Summe 3 aber z. B.

10101

01110

d. h. in der 5^{ten} Kl. so viel, als

$$\text{Anz. Var. } \frac{5-1}{2} = 2^{\text{te}} \text{ Kl. El. } 0,1 \text{ z. S. } \frac{3-1}{2} = 1.$$

In der n^{ten} Kl. z. S. s. so viel als

$$\text{Anz. Var. } \frac{n-1^{\text{te}}}{2} \text{ Kl. El. } 0,1,2 \text{ z. S. } \frac{s-1}{2}.$$

II. Gerade Klassenzahlen, 11 in der Mitte.

Zur Summe 0 keine; zur Summe 1 und zu jeder ungeraden Summe überhaupt keine Compl., denn 11 in der Mitte macht eine gerade Zahl und das Doppelte von beiden Seiten links und rechts auch eine gerade Zahl, also zusammen stets eine gerade Zahl.

Zur Summe 4 z. B. 101101 so viel als

011110,

$$\text{Anz. Var. } \frac{6-2}{2} = 2^{\text{te}} \text{ Kl. El. } 0,1 \text{ z. S. } \frac{4-2}{2} = 1.$$

Zur Summe s in der n^{ten} Kl. so viel als

$$\text{Anz. Var. } \frac{n-2^{\text{te}}}{2} \text{ Kl. El. } 0,1,2 \text{ z. S. } \frac{s-2}{2}.$$

Wie gross d ist, wird ebenso entwickelt.

Ist n eine ungerade oder gerade Zahl, so muss s stets eine gerade sein. Die Anzahl der Complexionen mit 2 resp. 22 in der Mitte ist in der n^{ten} Kl. z. S. s ist,

wenn n ungerade, =

$$\text{Anz. Var. } \frac{n-1^{\text{te}}}{2} \text{ Kl. El. } 0,1,2 \text{ z. S. } \frac{s-2}{2},$$

wenn n gerade, =

$$\text{Anz. Var. } \frac{n-2^{\text{te}}}{2} \text{ Kl. El. } 0,1,2 \text{ z. S. } \frac{s-4}{2}.$$

Es liessen sich leicht Verallgemeinerungen aus diesen Gesetzen ziehen; da wir jedoch dieselben für unseren Zweck nicht nöthig haben, übergeben wir sie absichtlich.

Bezeichnen wir wie oben die mit 0,1,2 vorläufig vorhandenen Complexionen in der n^{t} . Kl. z. S. s mit a , so sind unter diesen $b+c+d$ symmetrische, also $a - \frac{(b+c+d)}{2}$ unsymmetrische; von diesen bleibt die Hälfte $\frac{a - (b+c+d)}{2}$

und die symmetrischen $b+c+d$ ausserdem; zusammen $\frac{a+b+c+d}{2} =$ der Anz. der mit 0,1,2 definitiv übrig blei-

benden Complexionen, welche Anzahl wir als B bezeichnen wollen (Taf. III u. V).

Mit C wollen wir die nun zu ermittelnde Anzahl der mit 3 vorn und hinten definitiv übrig bleibenden Complexionen bezeichnen. Hierzu müssen wir wissen,

e) wie viel mit 3 vorn und hinten vorläufig vorhanden sind.

f) wie viel von diesen symm. sind mit 0 od. 00 in der Mitte,

g) dito mit 1 oder 11 in der Mitte,

h) dito mit 2 oder 22 in der Mitte.

Die Zahl e (der Buchstabe bezeichne wiederum die Anzahl) ergibt sich für n und $s = N^{s-6} V^{n-2} (0,1,2)$.

Dadurch, dass man bei diesen Complexionen 3 davor und dahinter schreibt, erhält man die ad e verlangten. Hierbei darf übrigens die Complexion 33 selbst nicht vergessen werden.

Eben so viel Complexionen, als in der letzterwähnten Klasse symm. sind, werden auch nach doppelter Hinzufügung der 3 symm. bleiben. Diese ergeben sich aber aus Taf. III. Mit Hülfe dieser Tafel und Taf. II. ist eine Tafel zur Ermittlung von C leicht zu bilden⁴⁷⁾.

Bezeichnen wir mit A die mit 3 bloß am Ende übrig bleibenden Complexionen, mit Z die Anzahl der Isomeriefälle, für eine gegebene Klasse und Summe, so ist $Z = A + B + C = A + \frac{1}{2}(a+b+c+d+e+f+g+h)$.

Diese Relation liefert uns die Tabelle der Ermittlung der Isomeriefälle (Taf. IV) und die vorhin verlangte Ta-

47) Wir können auch auf Taf. IV. durch Verschiebung der zweiten Reihe die dritte bilden.

belle der Anzahl der Isomeriefälle für die gegebenen Formeln (Taf. V).

Wir erfahren aus der Tabelle beispielsweise, dass das normale Heptylhydrür sich 293 mal siebenfach chloriren lässt. Und unsere Tabelle lässt sich ferner mit Leichtigkeit beliebig ausdehnen; es lässt sich voraussehen, dass wir sehr grosse Zahlen zu erwarten haben.

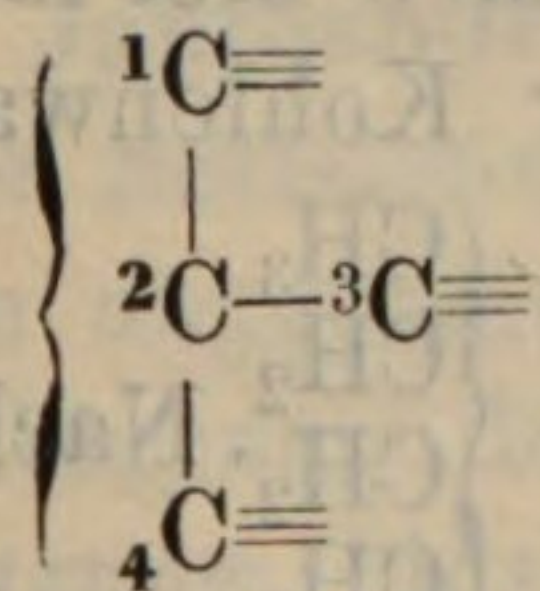
Diese Tabelle ist der eigentliche Schlusspunkt unserer Abhandlung. Sie ist der Ausgangspunkt zu mannigfachen neuen Operationen, von denen die wichtigste die ist, dass man an die Stelle von Cl das Radical CH_3 setzt.

Hierdurch erhält man die complicirteren Kohlenwasserstoffe.

Es würde uns zu weit führen, wollten wir auch diese Körper weiter verfolgen. Wir wollen hier nur an einem Beispiele zeigen, wie diese complicirten Körper nach unseren Regeln wiederum chlorirt werden.

Es sei der Kohlenwasserstoff $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ gegeben; er soll

sechsfach gechlort werden. Wir geben zuerst den C—Atomen die beifolgenden Marken:



und bilden nun die

Var. 4^{te}. Kl. El. 0,1,2,3

z. S. 6, wie folgt:

0033

1032

0123

[0222]

1023

1122

[0213]

2022

1113

[0312]

2013

[1212]

[0303]

2112

[1203]

(3012)

2103

[1302]

3003

[2202]

0132

(3102)

[0231]	[3201]
1131	[0330]
2031	[1230]
[0321]	2130
[1221]	3030
2121	[1320]
3021	[2220]
[1311]	3120
[2211]	[2310]
(3111)	[3210]
[2301]	[3300]

Von diesen werden erstlich alle gestrichen, welche mehr als 1 in der 2^{ten} Stelle haben [es sind die mit eckigen Klammern eingeschlossenen], sodann muss noch die Hälfte der sich entsprechenden unsymmetrischen Complexionen gestrichen werden (die mit runden Klammern eingeschlossenen).

Zu den übrigbleibenden Complexionen gelangt man auch auf einem kürzeren Wege. Man bildet die Var. 3^{te} Kl. El. 0,1,2,3 z. S. 6 und schiebt 0 als zweite Stelle ein.

Hierzu die Var. 3^{te} Kl. El. 0,1,2,3 z. S. 5, bei welchen die 1 als zweite Stelle eingeschoben wird.

Nach Streichung der Hälfte von den zusammengehörigen unsymmetrischen Complexionen bleiben auch hier im Ganzen 19 Complexionen. Nun ist aber unser Kohlenwasserstoff

einzig isomer mit dem Kohlenwasserstoffe $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$. Nach unserer

Taf. VI oder Seite 60 liefert dieser letztere, wenn er sechsfach gechlort wird, 14 Isomere; im Ganzen haben wir also für die Molecularformel $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6$ $19 + 14 = 33$ Isomeriefälle theoretisch möglich.

Aber nicht die Lagerung der Atome und die Anzahl der Fälle allein sucht die theoretische Chemie für die noch unbekannten isomeren Körper zu ermitteln, sondern sie wagt es auch, in einzelnen Fällen wenigstens mit Bestimmtheit, einige Eigenschaften vorauszubestimmen, welche jenen Körpern zukommen müssen.

Gerade die Lagerung der Atome im Molecüle ist es eben, welche diese Eigenschaften bedingt. Die neuesten

Lehrbücher der Chemie liefern hierzu zahlreiche Beispiele. Wir erinnern an den normalen Propylalkohol und den Isopropylalkohol. Der normale Propylalkohol kann leicht in die entsprechende Säure übergeführt werden, weil in seinem Molecüle die Hydroxylgruppe HO so liegt, dass sie leicht mit den benachbarten Atomen zusammen in die Carboxylgruppe COOH übergehen kann. Der Isopropylalkohol da-

gegen kann vermöge seiner Structur $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ nicht die entsprechende Säure liefern.

Aus dem Verhalten dieser beiden Alkohole schliesst man nun mit Hülfe anderer Beispiele auf die chemischen Eigenschaften der noch nicht dargestellten Alkohole.

Auch die physikalischen Eigenschaften werden durch Anzahl und Lagerung der Atome im Molecüle bestimmt. Welche Aenderung in der Lagerung einer bestimmten Aenderung in den Eigenschaften entspricht, darüber wissen wir zwar noch sehr wenig, jedoch berechtigen die unausgesetzten erfolgreichen Untersuchungen vieler berühmter Chemiker zu den grössten Hoffnungen für die Zukunft. Wie hat sich die Naturerkenntniss in der Chemie seit Anfang dieses Jahrhunderts so gewaltig vervollkommnet! Den damaligen Standpunkt charakterisirt auffallend der früher allgemein angenommene Grundsatz, von dem unsere Abhandlung ausging, dass chemische Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich ihrer Bestandtheile und der relativen Mengen derselben, nothwendig auch einerlei physikalische und chemische Eigenschaften haben müssten.

Heute stehen wir auf einem höheren Standpunkte; er lässt sich kurz wiedergeben mit dem Ausspruche Butle-row's (Lehrb. p. 720): „Das chemische Verhalten eines jeden in einem zusammengesetzten Molecül enthaltenen Atoms irgendeines Elements wird bedingt einerseits durch seine Natur und chemische Lagerung im Molecül, andererseits durch die Natur, Quantität und chemische Lagerung der übrigen, in demselben Molecül enthaltenen Atome.“

• Die Isomerie hat uns hierher geführt.

Taf. I.

Anzahl der Com- plexionen in der	der Variationen aus den Elementen 0,1 zur Summe										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1ste Kl.	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2te Kl.	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
3te Kl.	1	3	3	1	—	—	—	—	—	—	—
4te Kl.	1	4	6	4	1	—	—	—	—	—	—
5te Kl.	1	5	10	10	5	1	—	—	—	—	—
6te Kl.	1	6	15	20	15	6	1	—	—	—	—
7te Kl.	1	7	21	35	35	21	7	1	—	—	—

Taf. II.

Anzahl der Com- plexionen in der	der Variationen aus den Elementen 0,1,2 zur Summe										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1ste Kl.	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
2te Kl.	1	2	3	2	1	—	—	—	—	—	—
3te Kl.	1	3	6	7	6	3	1	—	—	—	—
4te Kl.	1	4	10	16	19	16	10	4	1	—	—
5te Kl.	1	5	15	30	45	51	45	30	15	5	1
6te Kl.	1	6	21	50	90	126	141	126	90	50	21
7te Kl.	1	7	28	77	161	266	357	393	357	266	161

Ermittelung der mit 0,1,2 definitiv übrig bleibenden
Variationen zur Summe:

Klasse:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1 1 — —	1 — 1 —	1 — — 1	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —
2	1 1 — —	2 — — —	3 — 1 —	2 — — —	1 — — 1	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —
3	1 1 — —	3 — 1 —	6 1 — 1	7 — 1 —	6 1 — 1	3 — 1 —	1 — — 1	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —
4	1 1 — —	4 — — —	10 1 1 —	16 — — —	19 1 1 1	16 — — —	10 — 1 1	4 — — —	1 — — 1	— — — —	— — — —
5	1 1 — —	5 — 1 —	15 2 — 1	30 — 2 —	45 3 — 2	51 — 3 —	45 2 — 3	30 — 2 —	15 1 — 2	5 — 1 —	1 — — 1
6	1 1 — —	6 — — —	21 2 1 —	50 — — —	90 3 2 1	126 — — —	141 2 3 2	126 — — —	90 1 2 3	50 — — —	21 — 1 2
7	1 1 — —	7 — 1 —	28 3 — 1	77 — 3 —	161 6 — 3	266 — 6 —	357 7 — 6	393 — 7 —	357 6 — 7	266 — 6 —	161 3 — 6

Für jede Klasse und Summe zeigt die

1 ^{ste}	Reihe	Anz. Var. El. 0,1,2.	
2 ^{te}	„	do. symm. mit 0 od. 00	i. d. M.
3 ^{te}	„	do. symm. mit 1 od. 11	i. d. M.
4 ^{te}	„	do. symm. mit 2 od. 22	

Ermittelung der Anzahl der Isomeriefälle.
Anzahl der Chloratome:

Kohlen- wasser- stoff:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH_4	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	—	—	—	1	1	1	—	—	—	—	—
$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	—	—	—	1	2	3	2	1	—	—	—
$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	—	—	—	1	3	6	7	6	3	1	—
$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	—	—	—	1	4	10	16	19	16	10	4
$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	—	—	—	1	5	15	30	45	51	45	30
$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	—	—	—	1	6	21	50	90	126	141	126

Für jede Anzahl von C- u. Cl-Atomen zeigt die

1ste	Reihe die mit 3 blos am Ende
2te	„ „ 0,1,2
3te	„ „ 3 vorn u. hinten.

Anzahl der Isomeriefälle.
Anzahl der Cl-Atome:

Anzahl der C-Atome (Verkettung wie oben).	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—
2	1	1	2	2	2	1	1	—	—	—	—
3	1	2	4	5	6	5	4	2	1	—	—
4	1	2	6	9	14	14	14	9	6	2	1
5	1	3	9	17	29	37	42	37	29	17	9
6	1	3	12	26	53	78	105	110	105	78	53
7	1	4	16	41	91	157	236	293	320	293	236

VITA.

Natus sum Arnoldus Henricus Schafft Ascherslebens, fidei evangelicae addictus, anno MDCCCXLVIII a. d. VI. Cal. Jul. patre Andrea scholae magistro, matre Guilelmina e gente Garcke, quos praematura morte mihi ereptos valde lugeo. Postquam primis literarum rudimentis in schola imbutus sum, Quedlinburgum me contuli, ut gymnasium hujus urbis frequentarem. Ibi quinque annos et dimidium commoratus et auctumno anni MDCCCLXVII maturitatis testimonio instructus statim Almam Literarum Academiam Fridericianam Halensem petii, et in rerum naturalium nec non chemicae artis studia incumberem. Halis deinde quatuor fere annos philosophorum ordini adscriptus audiivi viros ill. de Bary, Giebel, Girard, Heine, Heintz, Knoblauch, Ratheke, Schwartz, Thomae, Ulrici, quibus omnibus optime de me meritis gratias habeo maximas, imprimis iis, quorum vel colloquiis vel exercitationibus practicis adesse mihi contigit. Brevi post pro facultate docendi probatus Eislebensis scholae, quae realis vocatur, magister creatus sum.

THESES.

I. Ratio, qua Berthelotus corpora isomerica distribuit, rejicienda est.

II. Corpora naturalia eorumque mutationes omnes causali quod dicunt principio reguntur; voluntas hominum magna parte ei non est subjecta.

III. Omnia animantia et vegetabilia non ex una cellula principali, sed ex multis iisque plerumque distincti sorta esse putanda sunt, qua de causa etiam earum posterii alii in alios transire non solent.

IV. In prima scholarum quae reales vocantur classe disciplinis, quae de rebus naturalibus agunt, etiam elementa inductionis logicae addenda sunt.

Schafft, Arnold

Ueber Isomerie und Structurtheorie mit Rücksicht auf die Bildung und
Berechnung der Isomeriefälle

Halle 1874

Chem. 266 zn

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11182798-0